

5L10

11- 97

PCT/EP95/02722

RENT COOPERATION TREA.

CS/1921 04/

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
DOCUMENT TRANSMITTED

Date of mailing (day/month/year)  
20 May 1997 (20.05.97)

International application No.  
PCT/EP95/02722

Applicant

HÜLS AG et al

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

International filing date (day/month/year)  
12 July 1995 (12.07.95)

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

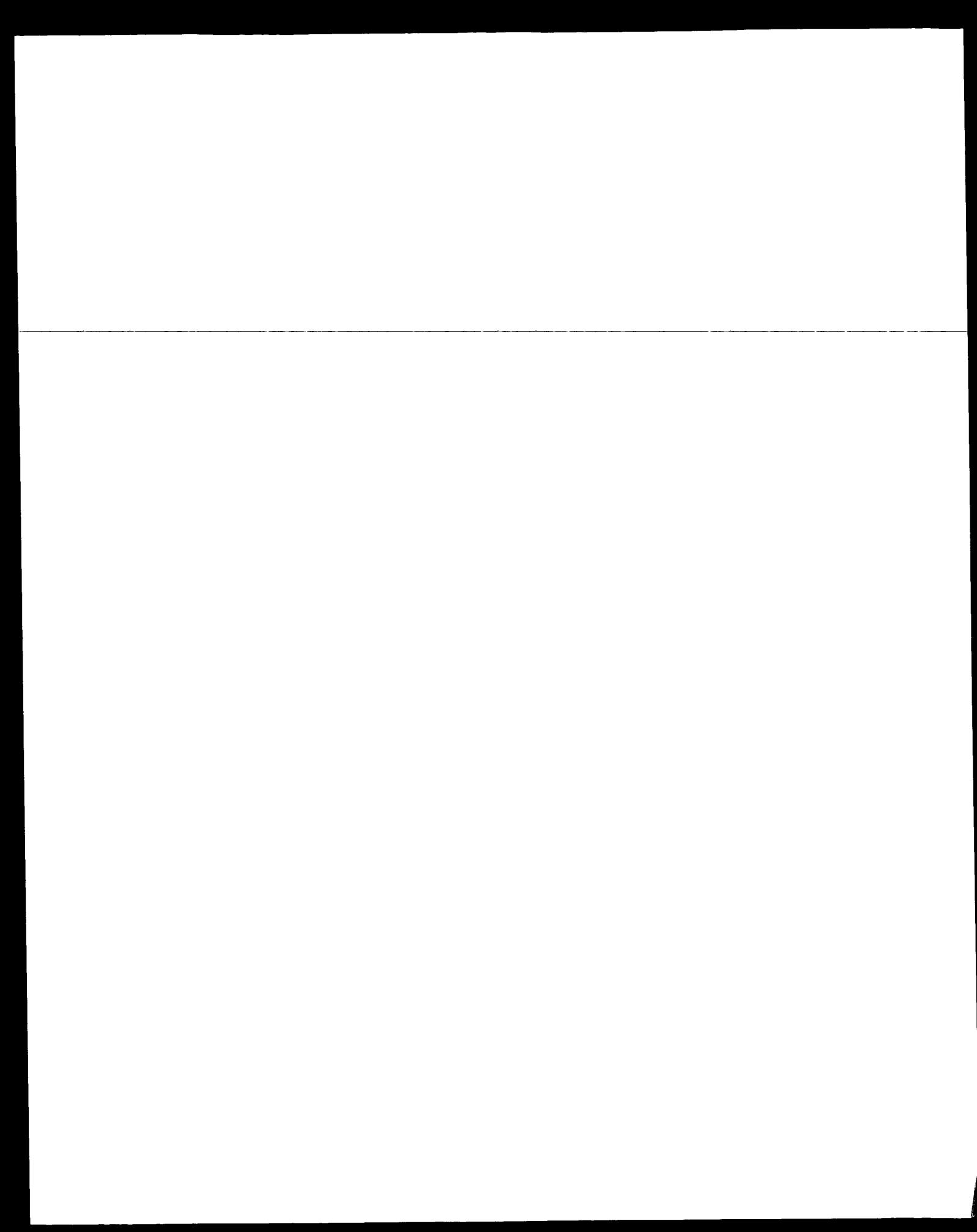
The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

K. Andreasson

Telephone No.: (41-22) 730.91.11



## P. PCT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year) 29 May 1996 (29.05.96)	To:  United States Patent and Trademark Office (Box PCT) Washington D.C. 20231 United States of America  in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP95/02722	Applicant's or agent's file reference 7699-GBF
International filing date (day/month/year) 12 July 1995 (12.07.95)	Priority date (day/month/year) 09 September 1994 (09.09.94)
Applicant WITT, Uwe et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

04 April 1996 (04.04.96)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Ellen Moyse  Telephone No.: (41-22) 730.91.11
---	---



TRANSLATION  
PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>7699-GBF</b>	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. <b>PCT/EP95/02722</b>	International filing date (day/month/year) <b>12/07/1995</b>	Priority date (day/month/year) <b>09/09/1994</b>	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC  <b>C08G63/183</b>			
Applicant <b>GBF MBH et al.</b>			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

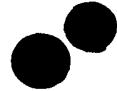
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand <b>04/04/1996</b>	Date of completion of this report <b>12/12/1996</b>
Name and mailing address of the IPEA/ EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP95/02722

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of /Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

 the international application as originally filed. the description. pages 1-20 as originally filed.  
pages \_\_\_\_\_ filed with the demand.  
pages \_\_\_\_\_ filed with the letter of \_\_\_\_\_  
pages \_\_\_\_\_ filed with the letter of \_\_\_\_\_ the claims. Nos. \_\_\_\_\_ as originally filed.  
Nos. \_\_\_\_\_ as amended under Article 19.  
Nos. \_\_\_\_\_ filed with the demand.  
Nos. 1-6 filed with the letter of 03/12/96  
Nos. \_\_\_\_\_ filed with the letter of \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig 1/8 - 8/8 as originally filed.  
sheets/fig \_\_\_\_\_ filed with the demand.  
sheets/fig \_\_\_\_\_ filed with the letter of \_\_\_\_\_  
sheets/fig \_\_\_\_\_ filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description. pages \_\_\_\_\_  
 the claims. Nos. 7, 8  
 the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

## 4. Additional observations, if necessary:



2

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 95/02722

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

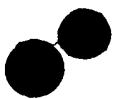
1. U. Witt *et al.*, "Synthesis, properties and biodegradability of polyesters based on 1,3-propanediol", *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, 195, 793-802 (1) does not describe any polyesters containing 1,4-butanediol or 2,3-butanediol units.

EP-A-0 028 687 (2) does not describe any foils, filaments or moulded components made of the polyesters therein described.

EP-A-0 569 143 (3) describes no polyesters containing terephthalic acid units.

Hence the subject of the application is novel (PCT Article 33(2)).

2. The closest prior art is (3) as this document discloses a biologically degradable poly(1,4-butanediol-adipic acid ester). Moreover, the polyester can contain up to 20% by weight aromatic repeater units. (see (3), claim 11, p.6, lines 33-36). The subject of the present application differs from



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 95/02722

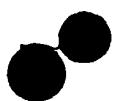
this prior art in that the aromatic compound content is terephthalic acid at between 35 and 65 mol% (as a percentage of total acid content).

The objective of the invention is to make available additional biodegradable materials. The applicant has shown (see U. Witt *et al.*, *New Biodegradable Polyester Copolymers from Commodity Chemicals with Favourable Use Properties*, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1995, 3, No.4, pp. 221-222 (4)), that copolyesters comprising butanediol, 35-50 mol% terephthalic acid and adipic acid have good biodegradability comparable to 1,3-propanediol polyesters.

This result is surprising. To begin with, (3) recommends not using over 20 mol% terephthalic acid if a certain degree of biodegradability is to be obtained (see page 6, lines 33-36). Secondly a person skilled in the art would have expected the biodegradability of butanediol-based polyesters to be considerably worse than those based on propanediol (see (1)).

Hence an inventive step can be admitted (PCT Article 33(3)) at least for materials for which biodegradability has been proven (35-50 mol% terephthalic acid; see also box VIII).

Priority has not been examined. Should the application not be entitled to the claimed priority, document (4) would be prejudicial to novelty for the entire subject of the application (PCT Article 33(2)).



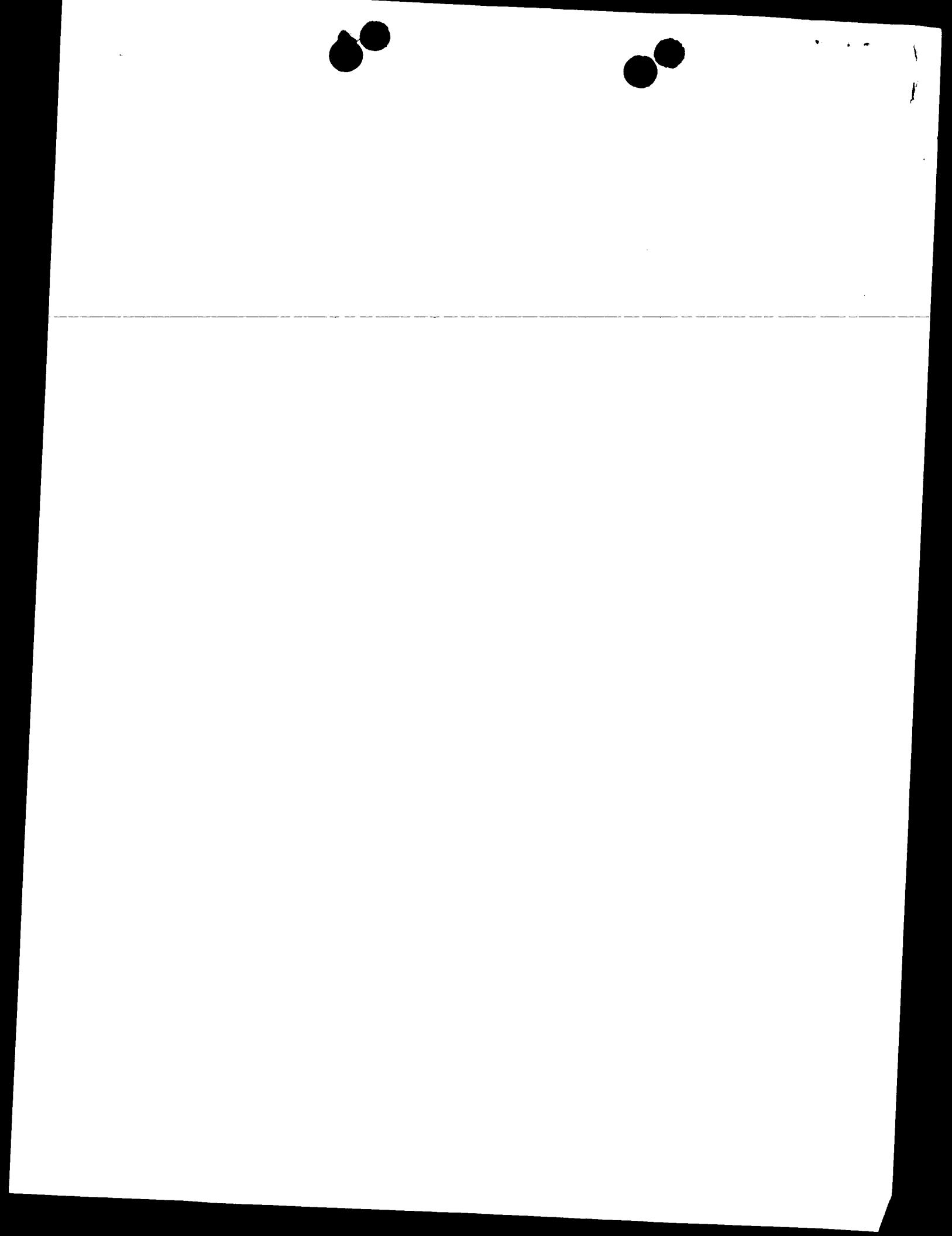
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 95/02722

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claim 1 is in itself contradictory and hence unclear, and it contradicts the description because, according to the last sentence on page 13, page 14 and Figure 8, the application should not exceed 50 mol% terephthalic acid in the polyester if the condition that the proportion of aromatic sequences of  $\geq 3$  be under 10% by weight is to be met. Furthermore, this condition is important for ensuring a high degree of biodegradability (PCT Article 6).
2. The description was not adapted to the present claims (PCT Article 6).



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

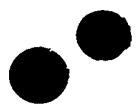
REC'D 16 DEC 1996  
WIPO PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  7699-GBF	WEITERES VORGEHEN	siche Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen  PCT/EP 95/02722	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/07/1995	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09/09/1994	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK  C08G63/183			
Anmelder  GBF mbH et al.			

<p>1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfasst insgesamt <u>6</u> Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT)</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt <u>2</u> Blätter.</p> <p>3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>	
--	--

Datum der Einreichung des Antrags  04/04/1996	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  12.12.96
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter   L. Rodriguez



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP95/02722

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

[ ] der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung.

der Beschreibung, Seite/n 1-20 \_\_\_\_\_, in der ursprünglich eingereichten Fassung.  
Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit dem Antrag.  
Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_  
Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_

[x] der Ansprüche, Nr. \_\_\_\_\_, in der ursprünglich eingereichten Fassung.  
Nr. \_\_\_\_\_, in der nach Artikel 19 geänderten Fassung.  
Nr. \_\_\_\_\_, eingereicht mit dem Antrag.  
Nr. 1-6 \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom 03/12/96.  
Nr. \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_.

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

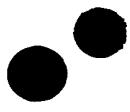
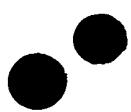
[ ] Beschreibung: Seite \_\_\_\_\_

[x] Ansprüche: Nr. 7, 8 \_\_\_\_\_

[ ] Zeichnungen: Blatt/Abb. \_\_\_\_\_

3. [ ] Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

#### 4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP95/02722

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erläuterungen zur Stützung dieser Feststellung

## 1. FESTSTELLUNG

Neuheit	Ansprüche 1-6 _____	JA
	Ansprüche _____	NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche 1-6 _____	JA
	Ansprüche _____	NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche 1-6 _____	JA
	Ansprüche _____	NEIN

## 2. UNTERLAGEN UND ERLÄUTERUNGEN

1). U. Witt et al., "Synthesis, properties and biodegradability of polyesters based on 1,3-propanediol", *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, 195, 793-802 (1) beschreibt keine Polyester, die 1,4-Butandiol- oder 2,3-Butandiol-einheiten enthalten.

EP-A-0028687 (2) beschreibt keine Folien, Filamente und Formteile aus den darin beschriebenen Polyestern.

EP-A-0569143 (3) beschreibt keine Polyester, die Terephthalsäureeinheiten enthalten.

Der Gegenstand der Anmeldung ist somit neu (Art. 33(2) PCT).



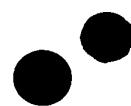
2). Nächstliegender Stand der Technik ist (3), da dieses Dokument einen biologisch abbaubaren Band aus Poly(1,4-Butandiol-Adipinsäureester) beschreibt. Der Polyester kann weiterhin bis zu 20 Gew.-% an aromatischen Repetiereinheiten enthalten (s. (3), Anspruch 11, S. 6, Z. 33-36).

Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung unterscheidet sich von diesem Stand der Technik darin, daß die aromatische Verbindung Terephthalsäure ist und diese in Mengen von 35 bis 65 Mol.-% (bezogen auf Gesamtsäuregehalt) enthalten ist.

Aufgabe der Erfindung ist weitere biologisch abbaubare Materialien zur Verfügung zu stellen. Die Anmelderin hat gezeigt (s. U. Witt et al., "New Biodegradable Polyester Copolymers from Commodity Chemicals with Favourable Use Properties", *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1995, 3, No. 4, p. 221-222 (4)), daß die Copolyester aus Butandiol, 35-50 Mol.-% Terephthalsäure und Adipinsäure eine gute Bioabbaubarkeit aufweisen, die vergleichbar ist mit der der Polyester aus 1,3-Propanediol.

Dieses Ergebnis ist überraschend. Zuerst empfiehlt (3) nicht über 20 Gew.-% Terephthalsäure zu verwenden, wenn eine gewisse Bioabbaubarkeit erhalten werden muß (s. S. 6, Z. 33-36). Zweitens hätte der Fachmann erwartet, daß die Bioabbaubarkeit von Polyestern auf der Basis von Butandiol wesentlich schlechter sein sollte, als die von Polyestern auf der Basis von Propandiol (s. (1)).

Eine erfinderische Tätigkeit kann daher anerkannt werden (Art. 33(3) PCT), mindestens für die Materialien, für welche die Bioabbaubarkeit bewiesen wurde (35-50 Mol.-% Terephthalsäure; s. auch Sektion VIII).



Die Priorität wurde nicht geprüft. Sollte die Anmeldung  
kein Recht auf die beanspruchte Priorität haben, wäre  
(4) neuheitsschädlich für den gesamten Anmeldungsgegen-  
stand (Art. 33(2) PCT).



## VIII. Bestimzte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

- 1). Anspruch 1 ist widersprüchlich, daher nicht klar, und steht im Widerspruch zur Beschreibung, da gemäß S. 13, letzter Satz, S. 14 und Abbildung 8 der Anmeldung darf der Anteil an Terephthalsäure im Polyester 50 Mol.-% nicht übersteigen, wenn die Bedingung, daß der Anteil an aromatischen Sequenzen  $\geq 3$  unter 10 Gew.-% liegen muß, erfüllt werden soll. Diese Bedingung ist außerdem wesentlich, um eine gute Bioabbaubarkeit zu gewährleisten (Art. 6 PCT).
- 2). Die Beschreibung wurde nicht an die vorliegenden Ansprüche angepaßt (Art. 6 PCT).



Munich, 03/12/96

PCT/EP 95/02722

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH (GBF)

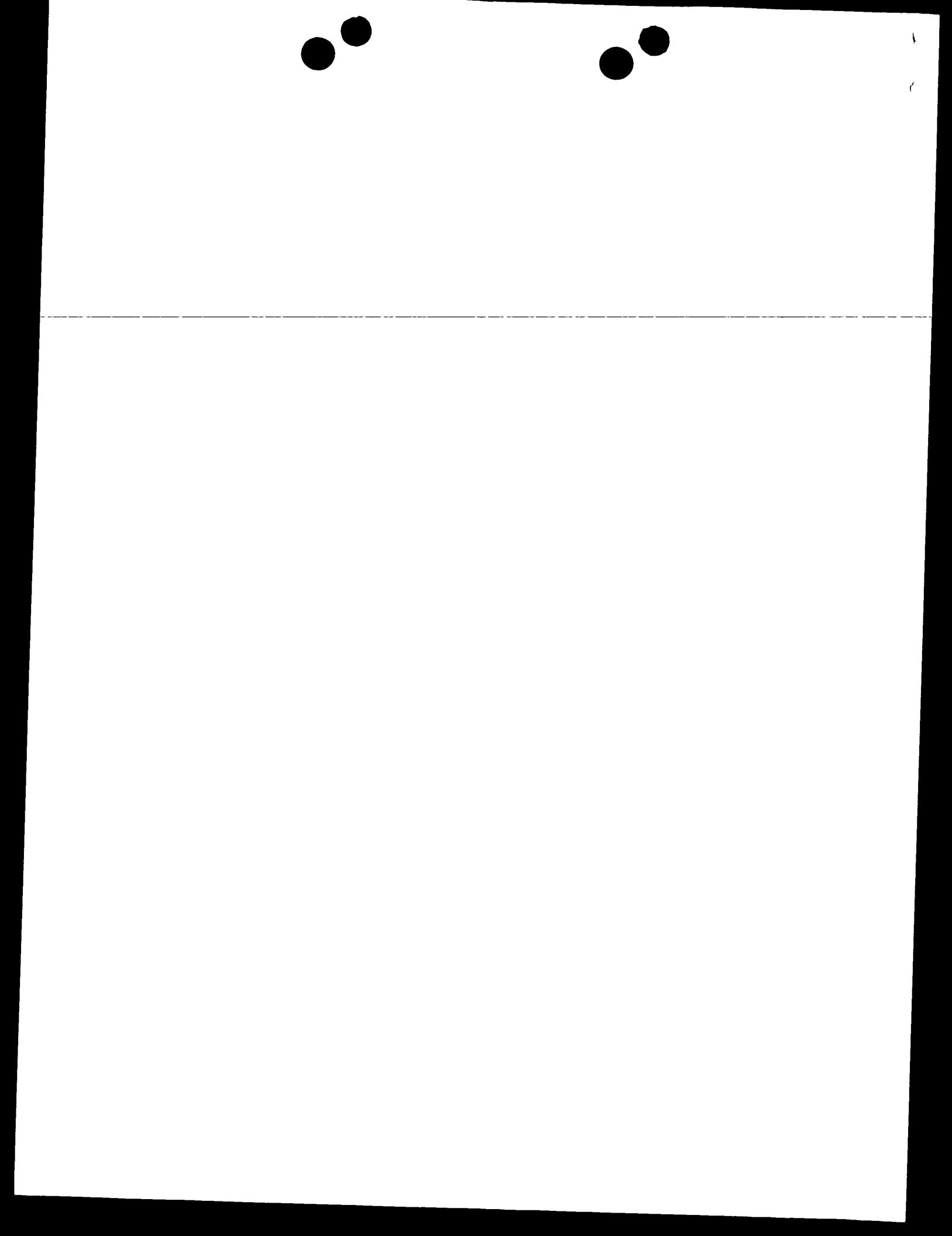
### Patentansprüche

1.- Flachmaterial, Einzelfilamente, filamentöses Material oder Formteile aus biologisch abbaubarem Polyester, die in natürlicher Umgebung unter Einwirkung von Mikroorganismen abgebaut werden, wobei der Polyester aus 1,4-Butandiol oder 2,3-Butandiol als aliphatischem Polyol und einer aromatischen Verbindung sowie gleichzeitig Adipinsäure als aliphatischer Polycarbonsäure als Monomerkomponenten hergestellt worden und dadurch gekennzeichnet ist, daß die aromatische Verbindung Terephthalsäure ist und der Polyester konstitutionelle Repertiereinheiten bzw. wiederkehrende Einheiten aufweist, die

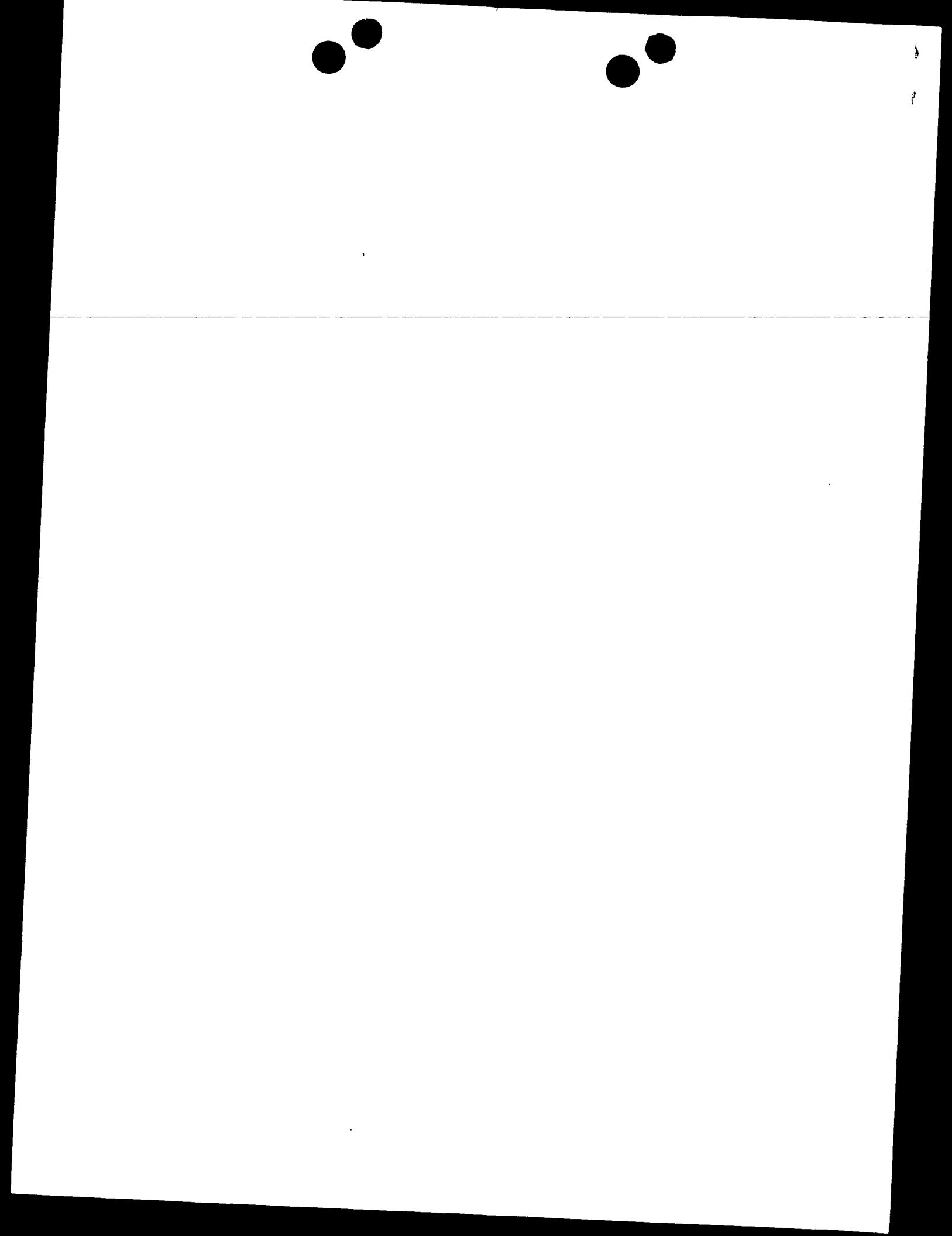
- (i) einerseits aus Polyol und aromatischer Polycarbonsäure und
- (ii) andererseits aus Polyol und aliphatischer Polycarbonsäure bestehen,

wobei mehr als 90 Gew.-% der Einheiten gemäß (i) mit keiner oder mit höchstens einer weiteren Einheit gemäß (i) unmittelbar verknüpft sind und wobei der Polyester einen Anteil, der auf Terephthalsäure als aromatische Dicarbonsäure als Monomerkomponente zurückgeht, von 35 bis 65 mol.-% aufweist (bezogen auf Gesamtsäuregehalt).

2.- Flachmaterial, Einzelfilamente, filamentöses Material oder Formteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein Molekulargewicht (Mw, bestimmt über GPC, bezogen auf Polystyrol-Standard) von 1000 bis 70000 g/mol aufweist.



- 3.- Flachmaterial, Einzelfilamente, filamentöses Material oder Formteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester einen Schmelzpunkt von 40 bis 150 °C und insbesondere 90 bis 150 °C aufweist.
- 4.- Flachmaterial, Einzelfilamente, filamentöses Material oder Formteile gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Form von Folien als Flachmaterial oder spritzgegossenen, extrudierten oder geschäumten Formteilen.
- 5.- Filamentöses Material nach Anspruch 1 in Form von Fasern, Filz oder Gewebe.
- 6.- Flachmaterial, Einzelfilamente, filamentöses Material oder Formteile nach Anspruch 1 als Verbundmaterial.



## BIOLOGISCH ABBAUBARER POLYESTER UND WERKSTOFF DARAUS

Die Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polyester (insbesondere in Form eines Werkmaterials oder Werkstoffs) sowie Werkstoffe aus dem Polyester.

Polyester gehören zum Stand der Technik. Beispielsweise beschreibt die EP-A-0 007 445 einen Mischpolyester auf der Basis von Butandiol-1,4 und Terephthalsäure, wobei 10 bis 30 mol-% der Terephthalsäure durch ein Gemisch aus 20 bis 80 mol-% Adipinsäure, 10 bis 60 mol-% Glutarsäure und 10 bis 40 mol-% Bernsteinsäure ersetzt sind und wobei sich die Prozentzahlen auf 100 addieren. Diese bekannten Mischpolyester sind zur Herstellung von Formteilen bei Spritzguß oder Extrusion vorgesehen. Derartige Mischpolyester sind jedoch nicht biologisch abbaubar, was (wie sich noch aus den späteren Ausführungen ergibt) auf den hohen Mindestanteil von 70 mol-% Terephthalsäure als aromatische Polycarbonsäure zurückzuführen sein dürfte. Ferner beschreibt die EP-A-0 028 687 Copolyester aus 40 bis 85 mol-% Terephthalsäure (die bis zu 50 % durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein kann, beispielsweise Sebacinsäure), 60 bis 15 mol-% Adipinsäure und C<sub>2-6</sub>-Alkandiolen, wie Butylenglycol. Diese bekannten Copolyester sind als Schmelzkleber oder pulverförmige Überzugsmittel

vorgesehen, so daß sich die Frage ihrer biologischen Abbaubarkeit nicht stellt. Für die Herstellung und Verwendung dieser bekannten Copolyester wird in der EP-A-0 028 687 auf weitaus älteren Stand der Technik verwiesen.

Es ist bekannt, daß bestimmte polymere Werkmaterialien einem biologischen Abbau unterliegen können. Hauptsächlich sind hier Materialien zu nennen, die aus natürlich vorkommenden Polymeren direkt oder nach Modifizierung erhalten werden, beispielsweise Polyhydroxyalkanoate, wie Polyhydroxybutyrat, plastische Cellulosen, Celluloseester, plastische Stärken, Chitosan und Pullulan. Eine gezielte Variation der Polymerzusammensetzung oder der Struktur, wie sie von seiten der Polymeranwendung wünschenswert ist, ist aufgrund des natürlichen Synthesevorgangs nur schwer und oftmals nur sehr eingeschränkt möglich.

Viele synthetische Polymere hingegen werden durch Mikroorganismen nicht oder nur äußerst langsam angegriffen. Hauptsächlich synthetische Polymere, die Heteroatome in der Hauptkette enthalten, werden als potentiell biologisch abbaubar angesehen. Eine wichtige Klasse innerhalb dieser Materialien stellen die Polyester dar. Synthetische Polyester, die nur aliphatische Monomere enthalten, weisen zwar eine relativ gute biologische Abbaubarkeit auf, sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften nur äußerst eingeschränkt anwendbar; vergl. Witt et al. in Macrom. Chem. Phys., 195 (1994) 793-802. Aromatische Polyester zeigen dagegen bei guten Materialeigenschaften keinen biologischen Abbau.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Copolymeren (insbesondere in Form eines Werkmaterials oder Werkstoffes) zu synthetisieren, die gleichzeitig biologische Abbaubarkeit und gute thermische und mechanische Eigenschaften aufweisen. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß synthetische Copolymeren mit definierter Zusammensetzung hergestellt werden. So wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch einen biologisch abbau-

baren Polyester gelöst, der in natürlicher Umgebung unter Einwirkung von Mikroorganismen abgebaut wird, beispielsweise gemäß DIN 53739D oder ASTM D5338-92, wobei der Polyester dadurch gekennzeichnet ist, daß der Polyester aus einem aliphatischen Polyol und einer aromatischen Polycarbonsäure als auch gleichzeitig einer aliphatischen Polycarbonsäure als Monomerkomponenten hergestellt worden ist und konstitutionelle Repe-tiereinheiten beziehungsweise wiederkehrende Einheiten aufweist, die

- (i) einerseits aus Polyol und aromatischer Polycarbonsäure und
- (ii) andererseits aus Polyol und aliphatischer Polycarbonsäure bestehen,

wobei mehr als 90 % der Einheiten gemäß (i) mit keiner oder mit höchstens einer weiteren Einheit gemäß (i) unmittelbar verknüpft sind.

Erfindungsgemäß hat sich in überraschender Weise gezeigt, daß es möglich ist, Copolyester aus Diolen und aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren zu synthetisieren, die bei anwendungstechnisch relevanten Materialeigenschaften einem biologischen Abbau unterliegen.

Der erfindungsgemäße Polyester kann ein Molekulargewicht von 1.000 bis 70.000 g/mol aufweisen.

Ferner kann der erfindungsgemäße Polyester einen Schmelzpunkt von 40 bis 150 °C und insbesondere 90 bis 150 °C aufweisen.

Ferner kann der erfindungsgemäße Polyester aus

- einem aliphatischen C<sub>2</sub>-6-Diol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol oder 1,6-Hexandiol,
- einer aromatischen Dicarbonsäure, vorzugsweise Terephthalsäure, und

- einer aliphatischen  $C_{2-10}$ -Dicarbonsäure, vorzugsweise Adipinsäure oder Sebacinsäure, kondensiert worden sein.

Während bei kleinen Anteilen von aromatischen Bestandteilen keine oder nur geringe Verbesserung der Materialeigenschaften des Polymers zu beobachten ist, kann bei mittleren Anteilen von 3 bis 65 und insbesondere 35 bis 55 mol-% aromatischer Komponente der Dicarbonsäure ein drastischer Anstieg beispielsweise des Schmelzpunktes beobachtet werden. Derartige Copolyester können in Umgebungen wie Kompost oder Erde innerhalb von zwei bis drei Monaten deutliche Gewichtsverluste zeigen.

Demgemäß betrifft die Erfindung ferner einen Polyester mit einem Anteil, der auf eine aromatische Dicarbonsäure als Monomerkomponente zurückgeht, von 3 bis 65 und insbesondere 35 bis 55 mol-% (bezogen auf Gesamtsäuregehalt).

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Werkmaterial oder einen Werkstoff vorzusehen, der gleichzeitig biologische Abbaubarkeit und gute thermische und mechanische Eigenschaften aufweist. Dieses Ziel wird erfindungsgemäß durch einen Werkstoff aus einem erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyester gelöst, wobei der Werkstoff in Form von Flachmaterial, insbesondere Folien, Einzelfilamenten, filamentösem Material oder Formteilen vorliegt, insbesondere spritzgegossenen, extrudierten oder geschäumten Formteilen. Filamentöses Material kann dabei in Form von Fasern, Filz oder Gewebe vorliegen. Bei dem erfindungsgemäßen Werkstoff kann es sich um Verbundmaterial handeln.

Nachstehend werden beispielhafte Anwendungen des erfindungsgemäßen Werkstoffs zusammengestellt, und zwar:

- Folien, insbesondere Verpackungsfolien, beispielsweise zum Abpacken von Frischware im Einzelhandel, oder für fertig abgepackte Waren im Einzelhandel, wie Umverpackungen (Bündeln von Einzelverpackungen), "Skin-Verpackungen" (für Kleinteile, wie beispielsweise Nägel), Blisterverpackungen (Folien auf Pappträgern, beispielsweise für Dragees), Griffschutzverpackungen oder Klarsichtfolien, beispielsweise als Floristenbedarf; Kompostierbeutel, insbesondere für Haushaltsabfälle (beispielsweise 10 l) oder Gartenabfälle (beispielsweise 100 l); Folien im Medizinbereich, beispielsweise für oder als Einmal-Kleidung oder Handschuhe; Folien als oder in Form von Babywindeln; "Big Bag", insbesondere großvolumige Säcke, beispielsweise für Schüttgüter, wie Dünger oder Futtermittel; Abdeckfolien, beispielsweise in der Landwirtschaft; Etiketten; oder Wetterballons; ferner Transportverpackungen, Kleiderbeutel, Baufolien oder Bettunterlagen;
- Fasern, Filze oder Gewebe, insbesondere Bindematerial für Landschaftsbau oder als Floristenbedarf; Baumnetze, beispielsweise zum Schutz von Kulturpflanzen vor Vögeln; Abdecknetze für Böden, beispielsweise gegen Bodenerosion; Netze für Lebensmittelverpackungen, beispielsweise für Gemüse oder Obst; Netze für Baum- oder Sträucherverkauf, wie Weihnachtsbäume; Fischernetze; Tücher im Haushaltbereich, wie Wischtücher; Windeleinlagen; Fleece im Hygiene- und Kosmetikbereich; Fleece im Medizinbereich; Dunstabzugsfilter; Autoinnenraumfilter; Filter für den Lebensmittelbereich, beispielsweise für Brauereien; Filter für Aquarien und Teiche;
- extrudierte Formteile, insbesondere Einweggeschirr; Lebensmittelverpackungen, beispielsweise Joghurtbecher, Flaschen oder Tuben; Kosmetikverpackungen, beispielsweise Flaschen oder Tuben; Beutelverschlüsse; Einmalartikel im Medizinbereich, beispielsweise Spritzen oder Spatel; Kunststoffteile für Feuerwerkskörper; Plastikmunition, beispielsweise für Wehrzwecke; Friedhofs- und Bestattungsbedarf, beispielsweise Grabgebinde, Grablichte oder Sargapplikationen;

- Golftees; Pellets für Controlled Release, beispielsweise für Dünger oder Pflanzenschutz; Trägerkörper für Trinkwasseraufbereitungen; Pflanztöpfe; Stützstäbe, beispielsweise für Gärtnereien; Stützteile für den Erdbau, beispielsweise bei Hangbe-pflanzungen;
- Verbundmaterialien, insbesondere Getränkeverpackungen; Papierverbunddosen, beispielsweise für Snacks, Milchpulver oder Rösinen; beschichtete Papiere, beispielsweise mit verbes-serter Feuchtigkeitsbeständigkeit; Tücher, beispielsweise aus erfindungsgemäßen Fasern im Verbund mit Naturfasern; Preß-fasermatten, beispielsweise als "Klebemittel", auch in Form von Pflanztöpfen oder für Autoinnenverkleidungen; Faser-verbund, beispielsweise Möbelteile oder tragende Autoinnenver-kleidungen;
- geschäumte Materialien, insbesondere Verpackungsschips; Ver-packungsschaumkörper; Pflanzschalen; Bodendurchlüfter; Einweg-geschirr; Verpackungstabletts, beispielsweise für Fleisch, Obst, Eier oder Ampullen; oder Polstermaterial.

Nachstehend wird die Erfindung insbesondere durch Beispiele nä-her erläutert, wobei auch die Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Polyester behandelt wird.

Die Frage nach der Ursache für den biologischen Abbau der spezi-ell zusammengesetzten, aus aromatischen und aliphatischen Dicar-bonsäuren synthetisierten Copolyester konnte durch Untersuchun-gen der biologischen Metabolisierbarkeit von Modelloligomeren eine Antwort finden. Oligomere aus beispielsweise Terephthal-säure und 1,3-Propandiol werden nur partiell biologisch abge-baut, wobei ein scharfer Schnitt hinsichtlich der Länge der Oligomere aufgezeigt werden konnte. Aus dem Abbauphverhalten der Modelloligomere und der berechneten oder gemessenen Monomerver-teilung im Copolymer kann auf den Grad der Metabolisierung der-artiger Copolymeren in natürlichen Umgebungen, wie Kompost oder Erde, geschlossen werden.

## 1. Synthese der Polykondensate

Für die Herstellung von statistischen Polyester-Copolymeren durch Kondensation von aliphatischen Diolen mit aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren sind die in Tabelle 1 angegebenen Monomerkomponenten geeignet, die entweder durch bekannte petrochemische Verfahren großvolumig und preiswert zur Verfügung stehen oder zumindest teilweise durch biotechnologische Verfahren aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich sind (1,3-Propandiol, 2,3-Butandiol, Adipin- und Sebacinsäure).

Die Synthese der Polyester-Copolymere erfolgte, wie in den Beispielen 1 - 9 ausgeführt, und führt zu Polykondensaten der Strukturformel 1.

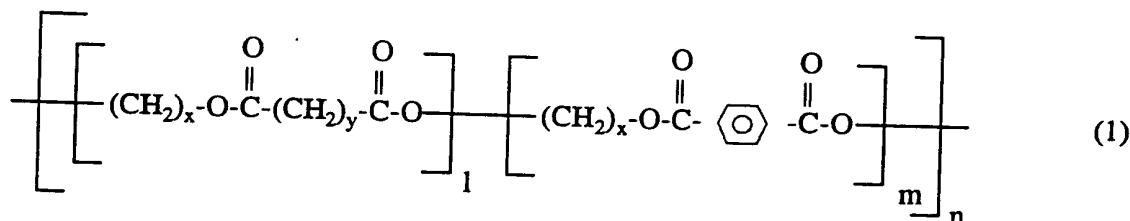


Tabelle 1: Komponenten für Polyester-Copolymere

Diole	Dicarbonsäure
1,2-Ethandiol	Adipinsäure
1,3-Propandiol	Sebacinsäure
1,4-Butandiol	Terephthalsäure
2,3-Butandiol	
1,6-Hexandiol	

Beispiele der für die Erfindung relevanten Polykondensate, deren mittlere Molekulargewichte, deren Schmelzpunkte und ihre Filmeigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften typischer synthetisierter Polyester-Copolymere der allgemeinen Zusammensetzung nach Beziehung (1)

**ETA** ( $x = 2, y = 4$ ): Poly(dimethylen-hexandioat-co-dimethylen-terephthalat)]  
**PTA** ( $x = 3, y = 4$ ): Poly[(trimethylen-hexandioat-co-trimethylen-terephthalat)]  
**PTS** ( $x = 3, y = 8$ ): Poly[(trimethylen-decandioat-co-trimethylen-terephthalat)]  
**BTA** ( $x = 4, y = 4$ ): Poly[(tetramethylen-hexandioat-co-tetramethylen-terephthalat)]

Polymer*	Konsistenz	$M_w^{**}$ g/mol	$T_m$ °C	Filmeigenschaften
ETA (38/62)	Faser	30.000	87	flexibel, opaque
ETA (44/56)	Faser	39.000	135	flexibel, opaque
PTA (5/95)	Pulver	47.000	50	brüchig, opaque
PTA (17/83)	Pulver	24.000	44	brüchig, opaque
PTA (23/77)	Pulver	40.000	40	brüchig, opaque
PTA (39/61)	Faser	51.000	96	flexibel, opaque
PTA (43/57)	Faser	40.000	119	flexibel, opaque
PTS (3/97)	Pulver	17.500	56	brüchig, opaque
PTS (7/93)	Pulver	22.000	55	brüchig, opaque
PTS (9/91)	Pulver	23.000	48	brüchig, opaque
PTS (29/71)	Pulver	25.000	40	brüchig, opaque
PTS (41/59)	Faser	53.500	95	flexibel, opaque
PTS (56/44)	Faser	49.000	139	flexibel, transparent
BTA (34/66)	Faser	47.000	88	flexibel, opaque
BTA (42/53)	Faser	46.000	117	flexibel, opaque
BTA (51/49)	Faser	50.000	142	flexibel, opaque

\* in Klammern: molares Verhältnis von aromatischer zu aliphatischer Dicarbonsäure

\*\* bestimmt über GPC-Messung bezogen auf Polystyrol Standard

E: Dimethylen

T: Terephthalsäure

A: Adipinsäure

P: Trimethylen

S: Sebacinsäure

B: Tetramethylen

## 2. Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften sind durch die Schmelzpunkte (s. Tabelle 2) charakterisiert. Für den Fall der Copolyester mit 1,3-Propandiol als Diolkomponenten wie PTA und PTS, die auf Grund ihrer C-Zahl eine Mittelstellung einnehmen, wurde das Schmelzverhalten in Abhängigkeit

vom Anteil an Terephthalsäure genauer untersucht. Bis zu einem Terephthalsäureanteil von ca. 30 mol % (bezogen auf den Säureanteil im Copolyester) liegen Schmelzpunkte und Materialeigenschaften vor, die denen der reinen aliphatischen Polyester entsprechen (z.B. SP36: Saturated Polyester aus 1,3-Propandiol und Adipinsäure, SP310: Saturated Polyester aus 1,3-Propandiol und Sebacinsäure). Die rein aliphatischen Polyester erwiesen sich als biologisch abbaubar, haben aber ein starkes Defizit an Materialeigenschaften (Witt, Müller, Augusta, Widdecke und Deckwer, *Macrom. Chem. Phys.* **195** (1994), 793-802). Wie Abb. 1 zeigt, steigen Schmelzpunkte und Materialeigenschaften für die untersuchten PTA- und PTS-Copolyester jedoch sprunghaft an bei einem Terephthalsäureanteil (T-Anteil) von ca. 35 mol %. Wie im weiteren gezeigt wird, ergibt sich für derartige Copolyestersysteme ein enger optimaler Bereich zwischen Abbaubarkeit einerseits und Materialeigenschaften andererseits, der bei T-Anteilen von ca. 35 - 50 mol % liegt. Hierbei ergibt sich der untere Anteil aus den Mindestanforderungen an die Gebrauchseigenschaften (wie z. B. Schmelzpunkte von mindestens 90 °C, ausreichende Film- und Fasereigenschaften), der obere Anteil aus der Forderung nach biologischer Abbaubarkeit (s. Abschnitte 4 und 5).

### 3. Stabilität gegen Hydrolyse

Um die biologischen Abbauuntersuchungen eindeutig bewerten zu können, wurde geprüft, inwieweit die synthetisierten Polyester-Copolymere einem hydrolytischen Abbau unterliegen. Diese Untersuchungen wurden, wie im Beispiel 10 ausgeführt, unter Ausschluß von Mikroorganismen bei Raumtemperatur und 60 °C durchgeführt.

Nach drei Monaten Einwirkung bei Raumtemperatur ergaben sich keine Gewichtsverluste oder sonstige meßbare Abbauerscheinungen bei Filmen aus PTA- und PTS-Copolyestern.

Bei den Untersuchungen bei 60 °C ergaben sich nach 10 Wochen Einwirkungszeit leichte bzw. geringe Gewichtsverluste. Diese betragen für Copolyester PTS (41/59) und PTS (56/44) ca. 0,0 % und für die Copolyester PTA (39/61) und PTA (43/57) ca. 3,5 bzw. 6 %. Somit war bei den PTA-Estern mit Adipinsäure als aliphatische Dicarbonsäurekomponente im untersuchten Zeitraum eine stärkere chemische Hydrolyse zu beobachten als bei den PTS-Copolyestern mit Sebacinsäure als Dicarbonsäurekomponente. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, beträgt der Gewichtsver-

lust durch Hydrolyse allerdings nur einen Bruchteil dessen, der beim biologischen Abbau bei 60 °C (Kompostierung) erreicht wird.

#### 4. Biologischer Abbau

##### Untersuchungen im aquatischen System

Polyesterfilme (25 mm Ø, 100 µm Stärke) wurden in 100 ml Flüssigvolumen bei 25 °C unter Rühren und Luftzufuhr behandelt. Ein entsprechendes Mineralsalzmedium und ein Erd- bzw. Komposteluat wurden zugesetzt. Wie Abb. 2 zeigt, werden PTA- und PTS-Copolyester bis zu einem Anteil an Terephthalsäure von 30 % in dem angegebenen aquatischen System gut abgebaut. Ein Abbau der statistischen Copolyester mit Terephthalsäureanteilen > 30 mol % (bezogen auf den Säureanteil) konnte im aquatischen System allerdings nicht beobachtet werden. Offensichtlich reicht hier die Anwesenheit der mikrobiellen Mischkultur und der Mineralsalze für einen mikrobiellen Abbau im beobachteten Zeitraum nicht aus.

##### **Abbauuntersuchungen bei Erdeingrabung**

Wie im Beispiel 11 beschrieben, wurden Abbauuntersuchungen durch Eingrabung in Erde nach DIN 53739D bei einer relativen Feuchtigkeit von 60 % und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 3 wiedergegeben. Daraus ist zu ersehen, daß die Polyester-Copolymere mit niedrigen Anteilen an Terephthalsäure (PTS (41/59) und PTA (39/61)) bereits nach 7 bzw. 8 Wochen nicht mehr zu isolieren.

Für PTA (43/57) zeigte sich nach einer Zeit von 8 Wochen ein Gewichtsverlust von 14 %. Dagegen konnten für PTS (56/44) kein Gewichtsverlust und auch keine optischen Hinweise auf einen mikrobiellen Angriff festgestellt werden.

##### **Kompostierung bei 60 °C**

Zusätzlich zu den Erdeingrabungstests wurde die Abbaubarkeit in Kompost bei 60 °C bei 60 % relativer Feuchtigkeit überprüft. Dabei kam ein Kompost aus Grünabfällen aus der Nachrottephase der Kompostierungsanlage Watenbüttel (Braunschweig) zum Einsatz. Die Ergebnisse in

Abhängigkeit von der Behandlungszeit sind in Abb. 4 dargestellt. Die statistischen Copolyester mit Adipinsäure (PTA) sind nach 6 - 7 Wochen aus dem Kompost nicht mehr zu isolieren. Auch die PTS-Copolyester werden biologisch angegriffen und weisen signifikante Gewichtsverluste auf, die deutlich größer sind als man nach rein chemischer Hydrolyse erwarten kann. Für PTS (41/59) liegt der Gewichtsverlust bei ca. 40 % und für PTS (56/44) bei ca. 20 % nach insgesamt 10 Wochen Behandlungszeit.

### 5. Einsatz von Modelloligomeren mit Terephthalsäure als Säurekomponente

Die meisten bekannten Polyester mit rein aliphatischen Säuren lassen sich biologisch vollständig abbauen. Die unter 4. dargestellten Abbauergebnisse zeigen, daß dies auch möglich ist, wenn der Anteil aromatischer Dicarbonsäure einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Um Aufschluß darüber zu erhalten, welche strukturellen Einheiten mit aromatischen Dicarbonsäuren sich noch abbauen lassen, wurden Untersuchungen mit Modelloligomeren durchgeführt, wobei als Diol wiederum 1,3-Propandiol wegen seiner Mittelstellung und Terephthalsäure eingesetzt wurden. Die Synthese dieser Oligo-Trimethylenterephthalate bzw. Poly-Trimethylenterephthalate (PTMT) ist in Beispiel 12 beschrieben. In Tabelle 3 sind die mittleren Molekulargewichte (durch GPC ermittelt mit Polystyrol als Standard) sowie deren Schmelzpunkte angegeben.

Tab. 3: Aromatische PTMT-Oligomere durch 1,3-Propandiol-Überschuß

Oligomer	$M_w$ [g/mol]	$T_m$ [°C]	1,3-Propandiol-Überschuß [mol %]
PTMT 1	2630	194	20
PTMT 2	2010	184	50
PTMT 3	1680	176	100

Diese Modelloligomere wurden im modifizierten Sturmtest mit 1 % Komposteluat als Inoculum untersucht, wobei zum Vergleich das Biopolymer Polyhydroxybutyrat/-valeriat (PHB/V) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Form der  $CO_2$ -Entwicklung in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit in Abb. 5 wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß mit abnehmendem durchschnittlichem Molekulargewicht der aromatischen Oligomere der abbaubare Anteil deutlich ansteigt.

Der partielle Abbau wurde bereits nach weniger als 20 Tagen erreicht. Nach dieser Zeit nimmt die CO<sub>2</sub>-Entwicklung nur noch leicht zu. Bemerkenswert ist, daß die Adaptationzeit in allen Fällen sogar kürzer als beim Abbau von PHB/V war. Tabelle 4 gibt die C-Bilanzen wieder, die prinzipiell gut erfüllt sind. Zur Aufstellung der C-Bilanzen wurde auch Protein in der Biomasse nach Lowry ermittelt und Restpolymer nach Zerstörung der Biomasse durch Hypochlorit bestimmt. Die gelösten Komponenten wurden durch Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs erfaßt.

Tab. 4: C-Bilanz der aromatischen PTMT-Oligomere nach dem mikrobiellen Abbau im Sturmtest (4 Wochen, 25 °C, 1 Vol-% Komposteluat, \* PHB/V diente als "Abbaustandard")

Oligomer	Kohlenstoff [% der Theorie] ermittelt über				
	a) CO <sub>2</sub> -Entwicklung	b) Biomasse	c) Lösliche Komponenten (CSB)	Restpolymer	Σ a,b,c + Restpolymer
PTMT 1	10,2	< 0,1	0,0	87,1	
PTMT 2	16,3	< 0,1	2,5	78,8	97,3
PTMT 3	23,2	< 0,1	4,0	74,9	97,4
PHB/V *	54,5	46,6	3,8	0,0	102,2
					104,9

Die Verteilung der Oligomere im PTMT 1 - 3 wurde durch Gelpermeationschromatographie vor und nach dem Abbau untersucht. Die aus der GPC erhaltenen Molekulargewichte M<sub>PS</sub> beziehen sich auf Polystyrol als Eichstandard. Die durchschnittliche Differenz dieser Werte (= 377, ausgenommen der Peak "CD") bezogen auf die Masse der konstitutionellen Repetiereinheit der PTMT-Oligomere (= 206) ergibt einen Faktor von 0,55. Durch Multiplikation von M<sub>PS</sub><sup>1</sup> mit diesem Faktor erhält man M<sub>GPC</sub>. Mit Hilfe der Massenspektroskopie, nach GPC-Fraktionierung, erhielt man eine vollständige Zuordnung aller Polymerisationsprodukte (MH<sup>+</sup><sub>MS</sub>). Die so erhaltene Peakzuordnung ist in Tab. 5 angegeben und Abb. 6 zeigt das Chromatogramm für das synthetisierte Oligomergemisch PTMT3 vor seinem Einsatz in Abbauuntersuchungen. Bei dem bei einer Elutionszeit von 8,84 min auftretenden Peak CD handelt es sich um das cyclische

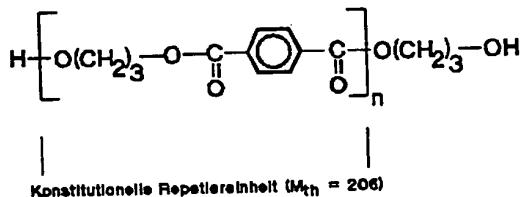
<sup>1</sup>PS = Polystyrol-Standard

Dimer, das als Nebenprodukt der PTMT-Synthese auftritt.

Tab. 5: Zuordnung der Massenpeaks im GP-Chromatogramm

Peak	$M_{PS}$ nach GPC bezogen auf PS-Standard [g/mol]	$M_{GPC}$ [g/mol] (= $M_{PS}/0,55$ )	$M_{th}$ [g/mol]	$MH^{+MS}$ aus Massenspektrometrie [g/mol]
1	420	231	282	283
CD	(540)	(297)	412	413
2	780	429	488	489
3	1160	638	694	695
4	1550	853	900	901

Abb. 7 zeigt nun die GP-Chromatogramme von PTMT 1 - 3 vor und nach dem Abbau im Sturmtest. Daraus ist ersichtlich, daß es sich bei den partiell abgebauten Bestandteilen stets um die gleichen Peaks handelt (n = 1 und 2). Die abbaubare konstitutionelle Repetiereinheit ist somit



mit  $n \leq 2$ . Da der Anteil dieser abbaubaren Repetiereinheiten ( $n \leq 2$ ) im Oligomer mit abnehmendem Molekulargewicht steigt, nimmt auch der Anteil der abgebauten Oligomermasse zu (s. Abb. 5 und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in Tab. 4). Eine Wiederholung der Abbauversuche mit 1 und 10 Vol% Inoculum über einen Zeitraum von 8 Wochen bei  $30^\circ\text{C}$  ergab bei den GPC-Untersuchungen vor und nach dem Abbau völlig übereinstimmende Chromatogramme. Auch bei einer Kompostierung bei  $60^\circ\text{C}$  konnte kein Abbau aromatischer Sequenzen mit  $n \geq 3$  der PTMT-Oligomere beobachtet werden. Somit kann ihm untersuchten Zeitraum (8 Wochen) und den angegebenen Bedingungen eine Abbaubarkeit aromatischer Sequenzen mit  $n \geq 3$  ausgeschlossen werden. Der angegebene optimale Bereich von 35 - 50 mol% T-Anteil im Säureanteil kann somit nicht zu größeren T-Anteilen verschoben werden, ohne gleichzeitig den Anteil an nicht abbaubaren aromatischen Sequenzen im Copolyester zu erhöhen.

Da es sich bei PTA- und PTS-Copolykondensaten nicht um streng alternierend aufgebaute, sondern statistische Polyester handelt, wurde zur Abschätzung des Grades der biologischen Abbaubarkeit die statistische Verteilung in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung berechnet. Die theoretische Abhängigkeit der Sequenzlängenverteilung  $n > 2$  von der Monomerkonzentration (T-Anteil) zeigt Abb. 8. Für die in den Abbauuntersuchungen eingesetzten statistischen Copolyester ergeben sich bei Umrechnung in Gewichtsprozente die in Tab. 6 angegebenen Anteile an aromatischen Blocklängen. Daraus ist zu erkennen, daß der Anteil der abbaubaren aromatischen konstitutionellen Repetiereinheiten im Copolymer bei über 90 % liegt, wenn der Anteil an Terephthalsäure im Säureanteil nicht über 50 % steigt.

Tab. 6: Anteil aromatischer Sequenzen mit  $n \geq 3$  in Polyester-Copolymeren

Polyester	Gew. % an aromatischen 1er- und 2er-Sequenzen im Polymer	Gew. % an aromatischen Sequenzen $\geq 3$ im Polymer
PTA (39/61)	94,3	5,7
PTA (43/57)	92,3	7,7
PTS (41/59)	94,1	5,9
PTS (56/44)	84,7	15,3

Beispiele**Beispiel 1****Synthese von Poly[(trimethylen hexandioat)-*co*-trimethylen terephthalat] PTA(39/61)**

0,207 mol 1,3 Propandiol, 0,074 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,112 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat als Katalysator werden durch Kondensation in der Schmelze polykondensiert. Als Polymerisationsreaktor dient ein 100 ml Dreihalskolben mit Vakuum-Rührsystem, Stickstoff-Zuleitung und Kondensator. Der Reaktionskolben wird mit Stickstoff gespült und unter Röhren (50 U/min) innerhalb von 10 h graduell auf 170 °C erwärmt. Hierbei kondensiert der größte Teil des sich bildenden Kondensates ab. Anschließend wird der Druck auf 0,01 mbar graduell erniedrigt und unter GPC-Kontrolle bis zum gewünschten Molekulargewicht von  $M_w = 30.000 - 70.000$  g/mol kondensiert. Hierbei kondensiert auch im Überschuß eingesetztes Diol ab. Der Copolyester wird unter Vakuum abgekühlt, wiederholt in Chloroform gelöst und in eiskaltem Methanol (technische Reinheit) ausgefällt, und anschließend 24 h im Vakuum getrocknet.

**Beispiel 2****Synthese von Poly[(trimethylen hexandioat)-*co*-trimethylen terephthalat] PTA(43/57)**

0,207 mol 1,3 Propandiol, 0,093 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,093 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 3****Synthese von Poly[(trimethylen decandioat)-*co*-trimethylen terephthalat] PTS(41/59)**

0,207 mol 1,3 Propandiol, 0,074 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,112 mol Sebacinsäure und 0,05 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 4****Synthese von Poly[(trimethylen decandioat)-co-trimethylen terephthalat] PTS(56/44)**

0,207 mol 1,3 Propandiol, 0,093 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,093 mol Sebacinsäure und 0,05 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 5****Synthese von Poly[(ethylen hexandioat)-co-ethylen terephthalat] ETA(38/62)**

0,220 mol 1,2-Ethandiol, 0,080 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,112 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 6****Synthese von Poly[(ethylen hexandioat)-co-ethylen terephthalat] ETA(44/56)**

0,022 mol 1,2-Ethandiol, 0,100 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,100 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 7****Synthese von Poly[(tetramethylen hexandioat)-co-tetramethylen terephthalat] BTA(34/66)**

0,165 mol 1,4 Butandiol, 0,045 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,105 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 8**

Synthese von Poly[(tetramethylen hexandioat)-co-tetramethylen terephthalat] BTA(42/58)

0,165 mol 1,4 Butandiol, 0,060 mol Dimethylterephthalat (DMT) 0,090 mol Adipinsäure und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 9**

Synthese von Poly[(tetramethylen hexandioat)-co-tetramethylen terephthalat] BTA(51/49)

0,165 mol 1,4 Butandiol, 0,075 mol Dimethylterephthalat (DMT), 0,075 mol Adipinsäure und 0,04g Zinkacetat-Dihydrat werden wie in Beispiel 1 kondensiert.

**Beispiel 10**

An den in den Beispielen 1 - 4 hergestellten statistischen Copolyestern wird die Hydrolysebeständigkeit bei Raumtemperatur bestimmt. Es werden Polyester-Filme mit Ethanol sterilisiert und in sterilem Wasser bei Raumtemperatur geschüttelt (150 U/min). Es können in dem untersuchten Zeitraum von 3 Monaten keine Veränderungen bezüglich Gewichtsverlust und Kettensspaltungen (ermittelt durch GPC-Messungen) beobachtet werden. Zusätzlich wird an den in den Beispielen 1 - 4 hergestellten statistischen Copolyestern die Hydrolysebeständigkeit bei 60 °C bestimmt. Es werden Polyester-Filme mit Ethanol sterilisiert und in sterilem Wasser bei 60 °C geschüttelt (150 U/min). Die statistischen Copolyester PTS(41/59) und PTS (56/44) weisen nach 10 Wochen keine Gewichtsverluste auf, der PTA(39/61) und PTA(43/57) 3,5 % bzw. 6 % Gewichtsverlust.

**Beispiel 11**

Die Abbaubarkeit der statistischen Copolyester wird in einem Erdeingrabeversuch überprüft (DIN 53739D). Dazu werden Probekörper mit 100 mm Wandstärke und 25 mm im Durchmesser in Polyethylen-Netze eingeschweißt und in Erde mit 60 % relativer Feuchtigkeit eingegraben. Der

Versuch wird bei ca. 20 °C durchgeführt. In Zeitintervallen wird der Masseverlust der Proben bestimmt, d. h. der prozentuale Verlust an Gewicht des Polyesterfilmes. Hierfür wird bei jedem Zeitintervall ein Probekörper entnommen, mit dest. Wasser gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet. Dieser entnommene Probekörper wird anschließend nicht wieder im Eingrabeversuch eingesetzt, sondern steht für analytische Untersuchungen zur Verfügung. Der Versuch wurde mit folgenden polymeren Werkstoffen durchgeführt: PTA(39/61), PTA(43/57), PTS(41/57) und PTS(56/44). Die Ergebnisse sind Abb. 3 zu entnehmen.

Zusätzlich wird die Abbaubarkeit der statistischen Copolyester in einer Kompostierung bei 60°C und 60 % relativer Feuchtigkeit überprüft. Die Probekörperabmessungen, Eingraben und Entnahmen entsprechen der Erdeingrabung. Der auf Grünabfällen basierende Kompost stammt aus der Nachrottephase und wurde der Kompostieranlage Watenbüttel (Braunschweig) entnommen. Die Ergebnisse sind Abb. 4 zu entnehmen.

In den Diagrammen ist jeweils der Masseverlust aufgetragen gegen die Zeit (in Wochen). Bei der Erdeingrabung sind die Copolyester PTA(39/61) und PTS(41/59), mit niedrigeren Terephthalsäureanteilen, bereits nach 7 - 8 Wochen nicht mehr zu isolieren. Der PTS(43/57) weist nach dieser Zeit einen Gewichtsverlust von 14 % auf. Kein Gewichtsverlust in der Erdeingrabung bei Raumtemperatur zeigte PTS(56/44). Beispiel 10 verdeutlicht, daß bei Raumtemperatur in dem beobachteten Zeitraum für die untersuchten Polyester kein hydrolytischer Einfluß vorliegt. Es kann somit von einem mikrobiellen Abbau gesprochen werden.

Bei der 60°C-Kompostierung weisen alle in den Beispielen 1-4 hergestellten Polyester einen Abbau auf. Hier sind die PTA-Copolyester mit Adipinsäure als aliphatische Dicarbonsäure-Komponente bereits nach 6-7 Wochen nicht mehr zu isolieren. Die Copolyester mit Sebacinsäure als aliphatische Dicarbonsäure-Komponente weisen signifikante Gewichtsverluste auf (PTS(41/59) ca. 40 %, PTS(56/44) ca. 20 % nach 10 Wochen). Beispiel 10 verdeutlicht, daß der hydrolytische Einfluß bei 60 °C eine dem mikrobiellen Abbau unterstützende Funktion erfüllt. Mit Adipinsäure als aliphatische Dicarbonsäure-Komponente ist dieser Einfluß stärker ausgeprägt als mit Sebacinsäure als aliphatischer Dicarbonsäure-Komponente. Durch geeignete Wahl der Monomerkomponenten und der Stöchiometrie der statistischen Copolyester lassen sich so bezüglich Abbaugeschwindigkeit und Materialeigenschaften maßgeschneiderte Polyester darstellen.

**Beispiel 12****Synthese und Abbau von Modell-Oligomeren des Poly(trimethylen terephthalat) (PTMT)**

0,131 mol 1,3-Propandiol, 0,131 mol DMT und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden mit jeweils 20, 50 und 100 mol% Überschuß an 1,3-Propandiol in der Schmelze bei 210°C, unter Stickstoffatmosphäre und Normaldruck, kondensiert. Die Oligomere werden gemahlen, nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet. Es ergeben sich die in Tabelle 3 aufgelisteten aromatischen Oligomere.

Der Abbau der Oligomere wird in einem modifiziertem Sturmtest untersucht. Einzige Kohlenstoffquelle sind die PTMT-Oligomere. Als Abbaukultur dient 1 Vol% eines Komposteluates und als Nährstoffquelle ein Mineralsalzmedium nach DIN 53739C. Der Versuch wird bei 25 °C, einer Luftzufuhr von ca. 2 l/h und in 100 ml Flüssigkeitsvolumen durchgeführt.

Während die Oligomerfraktionen mit  $n < 3$  einem weitgehenden mikrobiellen Abbau unterliegen, zeigen Fraktionen mit  $n \geq 3$  keinerlei Abbau durch die Mikroorganismen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt.

**Beispiel 13****Synthese und Abbau von Modell-Oligomeren des Poly(ethylen terephthalat) (PET)**

0,161 mol 1,2-Ethandiol, 0,161 mol DMT und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden mit 100 mol% Überschuß an 1,2-Ethandiol in der Schmelze bei 210°C, unter Stickstoffatmosphäre und Normaldruck, kondensiert. Das Oligomere wird gemahlen, nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet.

Der biologische Abbau wurde wie unter Beispiel 12 untersucht und ergibt analoge Ergebnisse.

**Beispiel 14****Synthese und Abbau von Modell-Oligomeren des Poly(tetraethylen terephthalat) (PBT)**

0,111 mol 1,4-Butandiol, 0,111 mol DMT und 0,04 g Zinkacetat-Dihydrat werden mit 100 mol% Überschuß an 1,4-Butandiol in der Schmelze bei 210°C, unter Stickstoffatmosphäre und Normaldruck, kondensiert. Das Oligomer wird gemahlen, nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet.

Der biologische Abbau erfolgt wie unter Beispiel 12 beschrieben und ergibt analoge Ergebnisse.

## Patentansprüche

1. Biologisch abbaubarer Polyester (insbesondere in Form eines Werkmaterials oder Werkstoffs), der in natürlicher Umgebung unter Einwirkung von Mikroorganismen abgebaut wird, beispielsweise gemäß DIN 53739D oder ASTM D5338-92, dadurch *gekennzeichnet*, daß der Polyester aus einem aliphatischen Polyol und einer aromatischen Polycarbonsäure sowie gleichzeitig einer aliphatischen Polycarbonsäure als Monomerkomponenten hergestellt worden ist und konstitutionelle Repetiereinheiten bzw. wiederkehrende Einheiten aufweist, die
  - (i) einerseits aus Polyol und aromatischer Polycarbonsäure und
  - (ii) andererseits aus Polyol und aliphatischer Polycarbonsäure bestehen,wobei mehr als 90 % der Einheiten gemäß (i) mit keiner oder mit höchstens einer weiteren Einheit gemäß (i) unmittelbar verknüpft sind.
2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch *gekennzeichnet*, daß der Polyester ein Molekulargewicht von 1000 bis 70000 g/mol aufweist.

3. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester einen Schmelzpunkt von 40 bis 150 °C und insbesondere 90 bis 150 °C aufweist.

4. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester aus

- einem aliphatischen C<sub>2</sub>-6-Diol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol oder 1,6-Hexandiol,
- einer aromatischen Dicarbonsäure, vorzugsweise Terephthalsäure, und
- einer aliphatischen C<sub>2</sub>-10-Dicarbonsäure, vorzugsweise Adipinsäure oder Sebacinsäure,

kondensiert worden ist.

5. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester einen Anteil, der auf eine aromatische Dicarbonsäure als Monomerkomponente zurückgeht, von 3 bis 65 und insbesondere 35 bis 55 mol-% aufweist (bezogen auf Gesamtsäuregehalt).

6. Werkstoff aus einem biologisch abbaubaren Polyester gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Form von Flachmaterial, insbesondere Folien, Einzelfilementen, filamentösem Material oder Formteilen, insbesondere spritzgegossenen, extrudierten oder geschäumten Formteilen.

7. Werkstoff nach Anspruch 6 in Form von Fasern, Filz oder Gewebe als filamentöses Material.

8. Werkstoff nach Anspruch 6 oder 7 als Verbundmaterial.

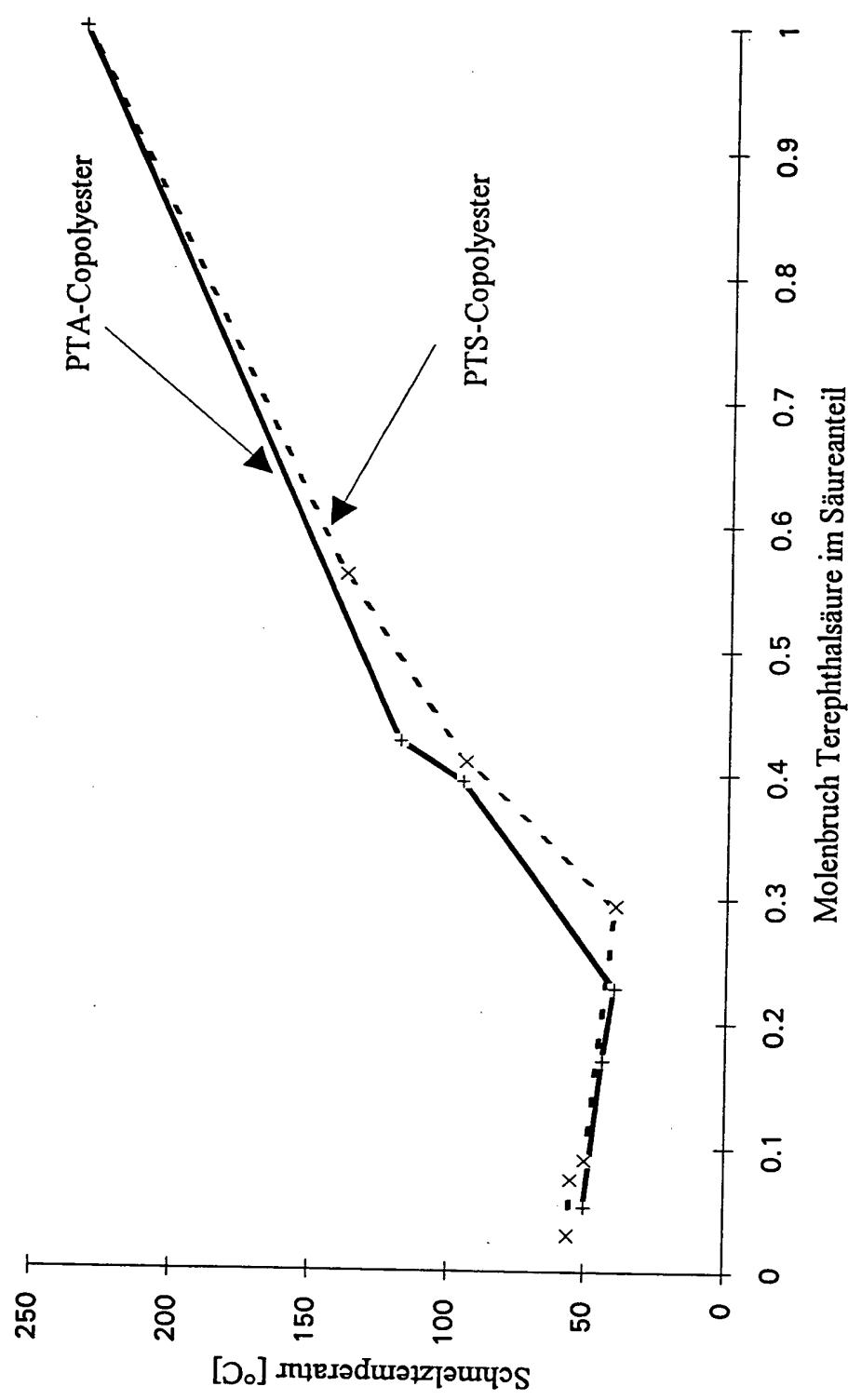
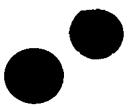
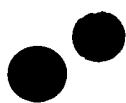


Abb. 1: Schmelzpunkte der statistischen Copolyester auf Basis von 1,3-Propandiol in Abhängigkeit vom Molenbruch an Terephthalsäure im Säureanteil



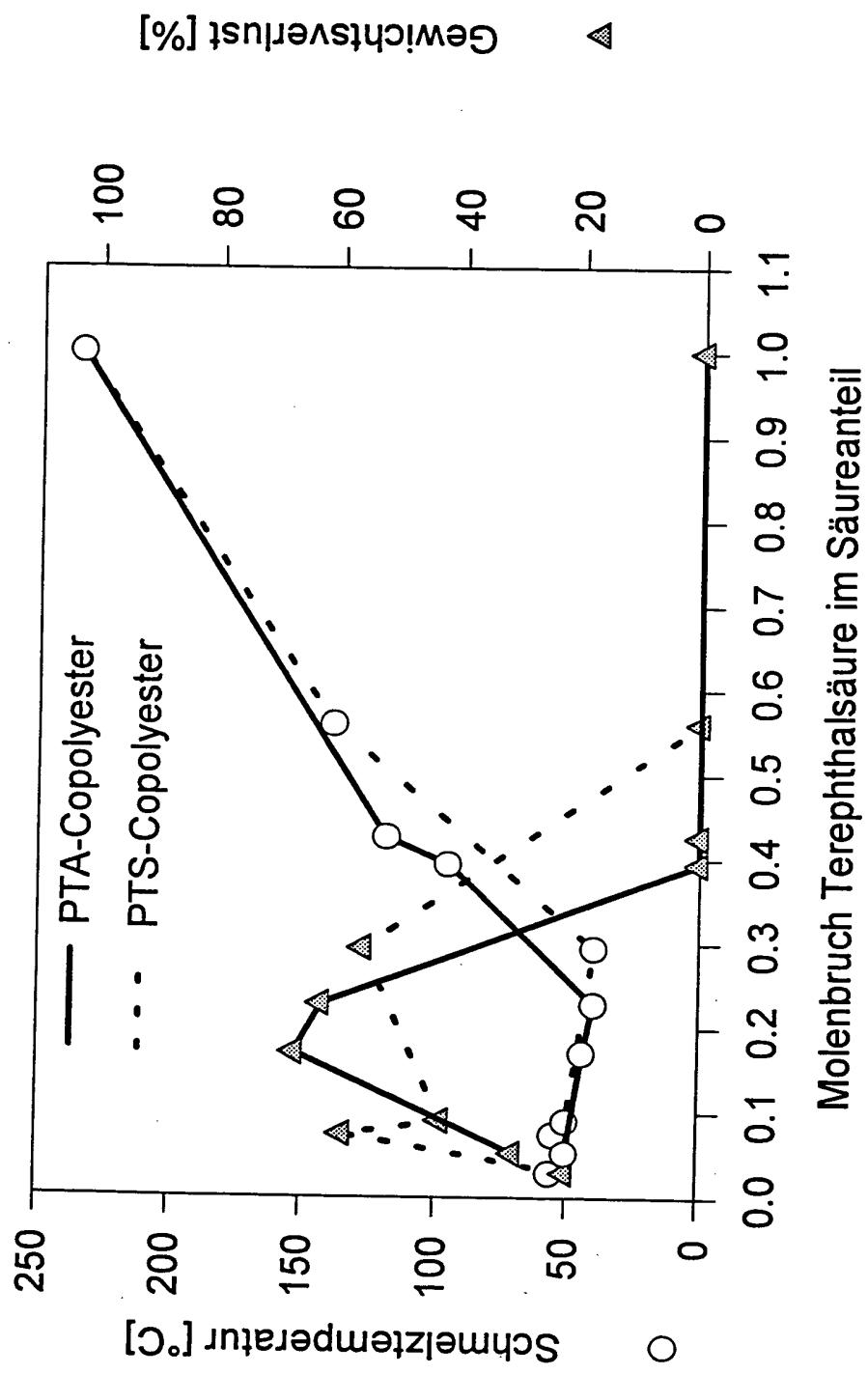
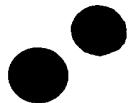


Abb. 2: Abbau im aquatischen System in Abhängigkeit vom Terephthalsäureanteil



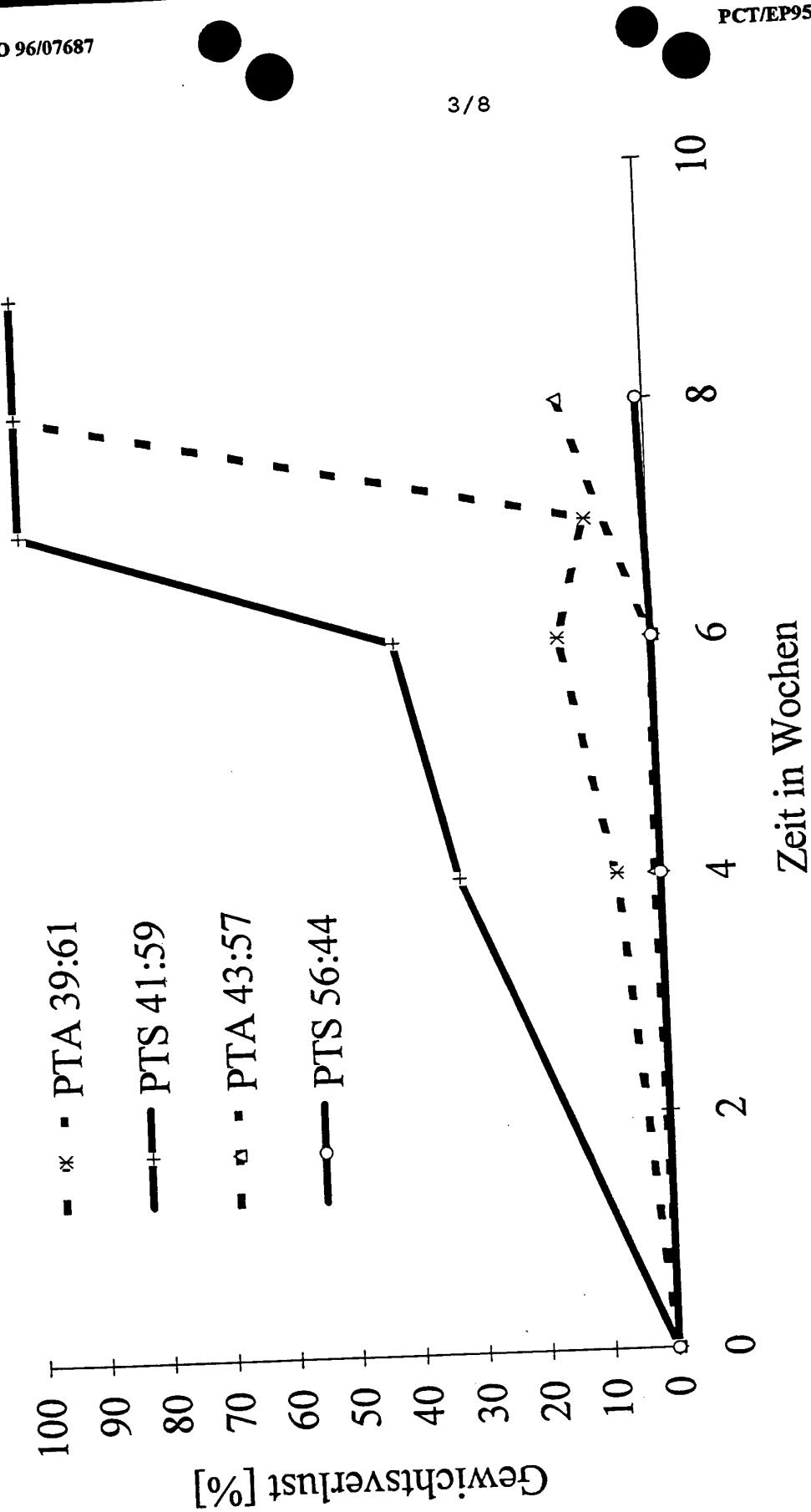
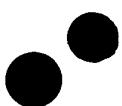
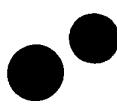


Abb. 3: Biologischer Abbau (als Gewichtsverlust) bei Erdeingrabung in Abhangigkeit von der Inkubationszeit



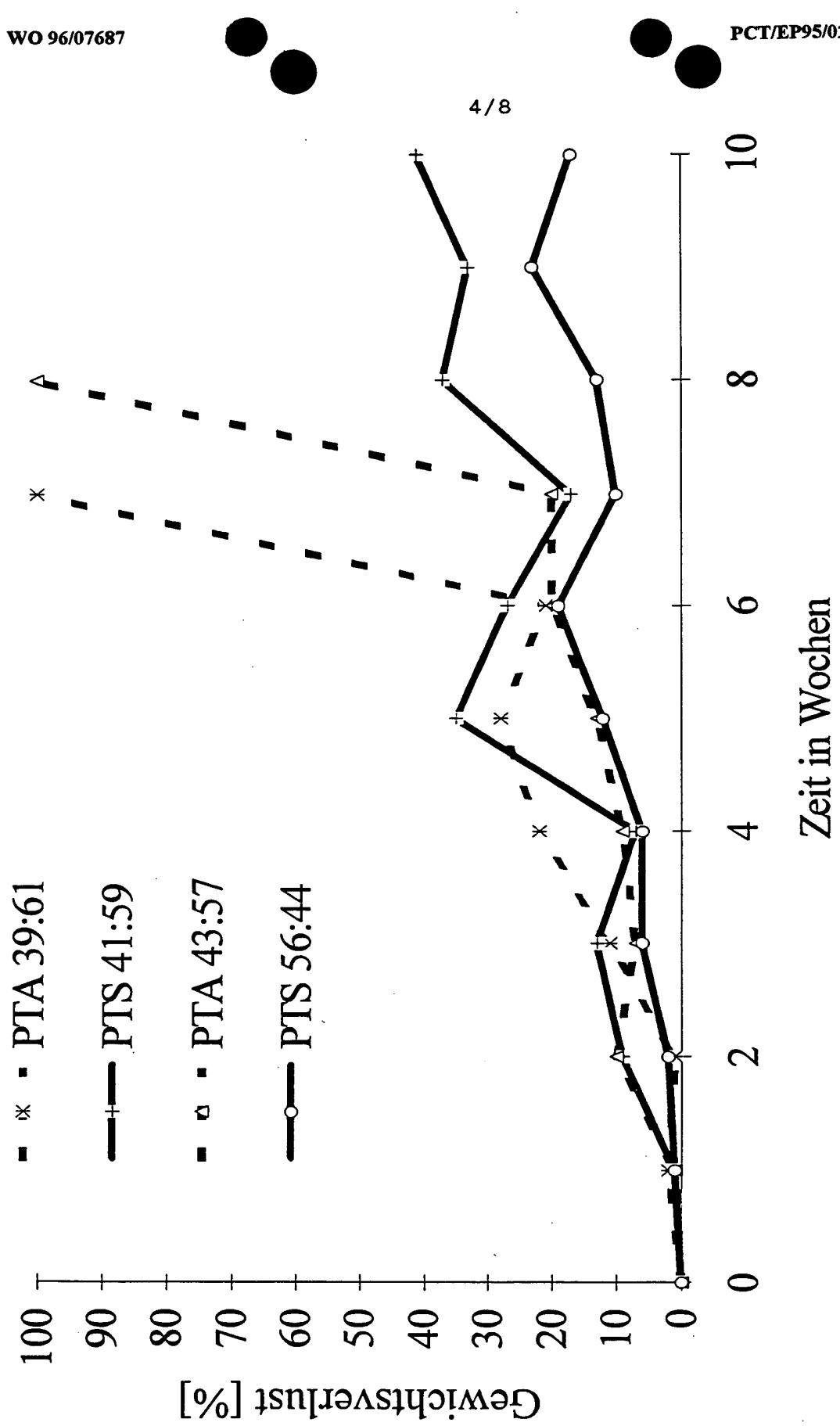
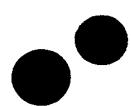


Abb. 4: Gewichtsverlust bei 60°C Kompostierung



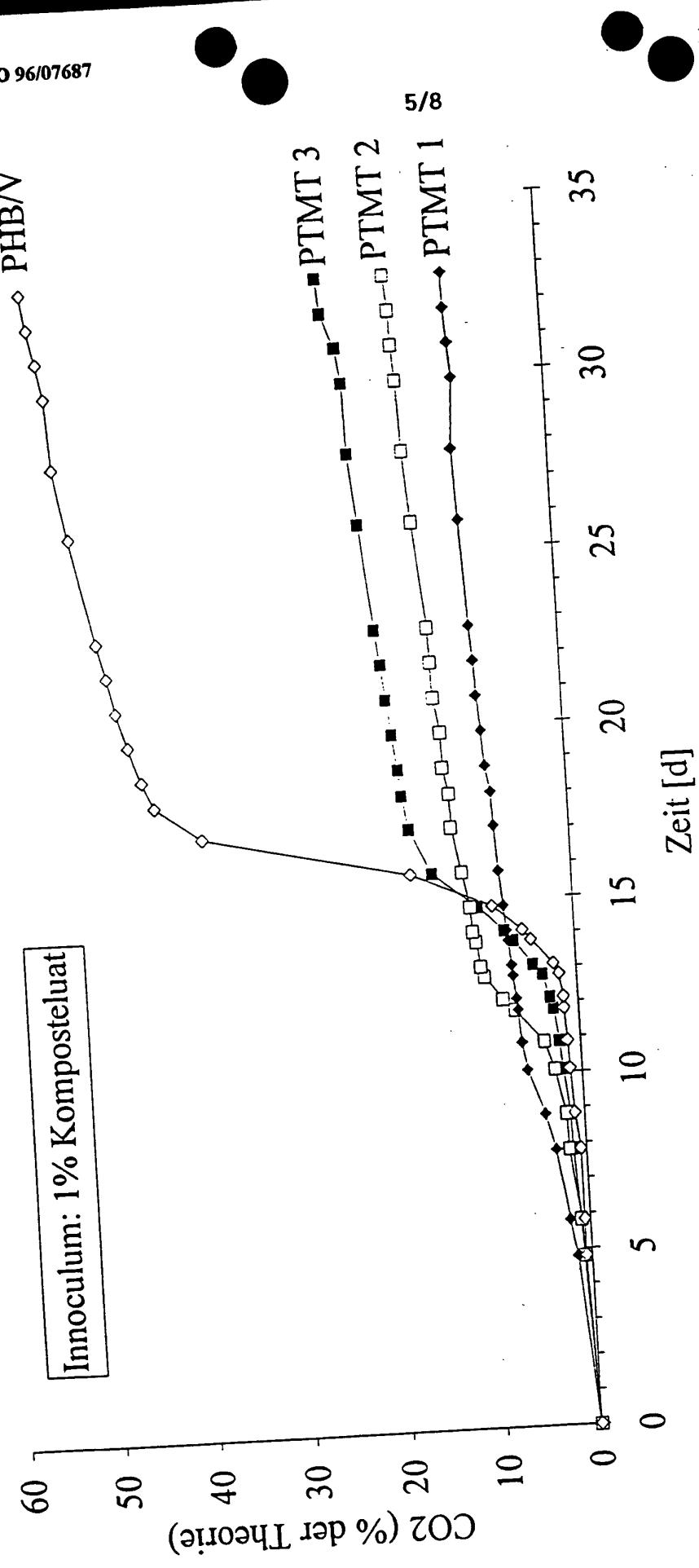
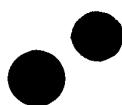


Abb. 5: CO<sub>2</sub>-Entwicklung beim Abbau der PTMT-Oligomere im modifizierten Sturm-Test:



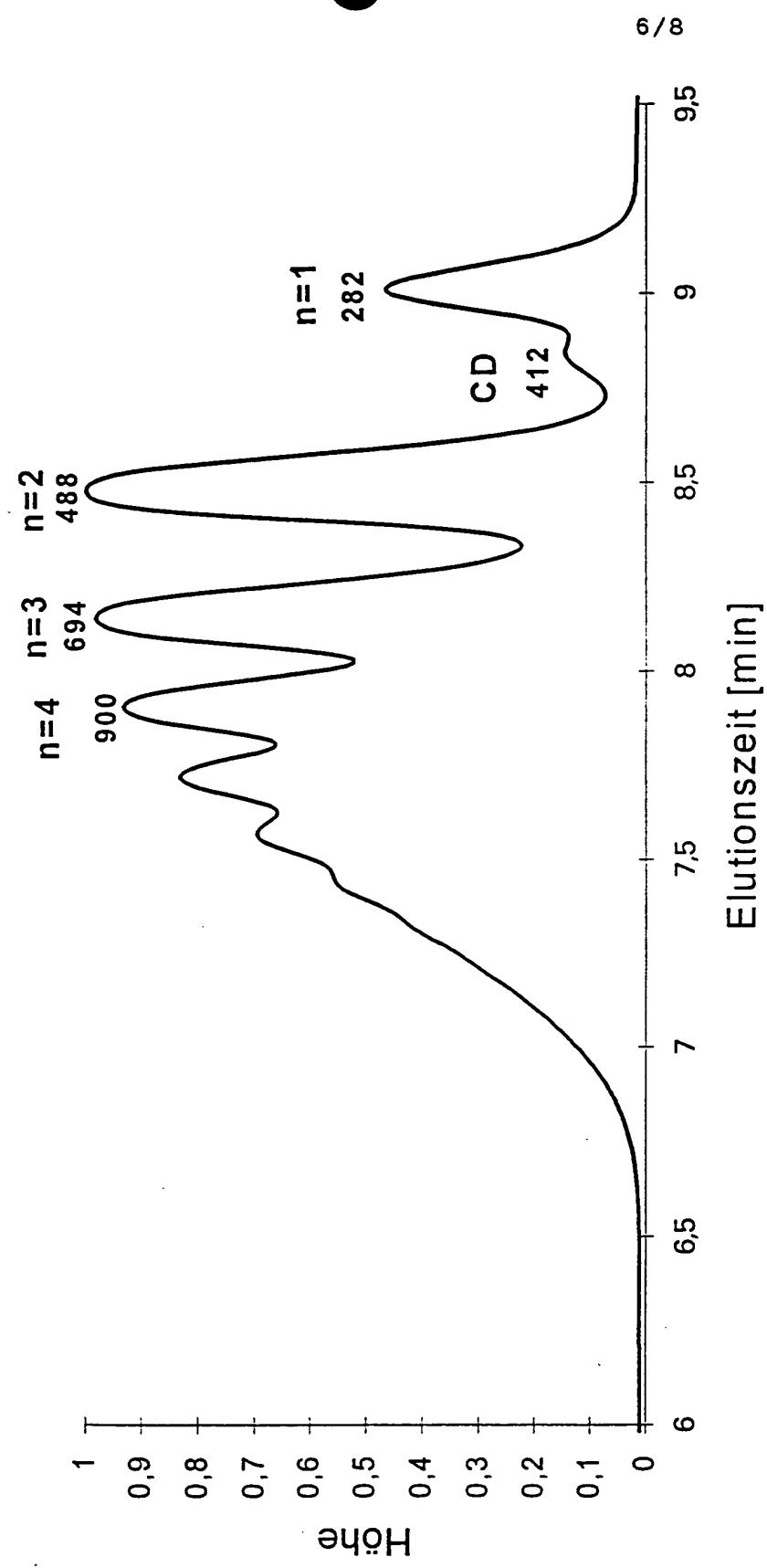
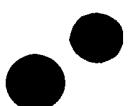
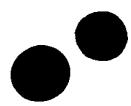


Abb. 6: PTMT 3 - GPC-Chromatogramm mit Zuordnung der Polykondensationsprodukte



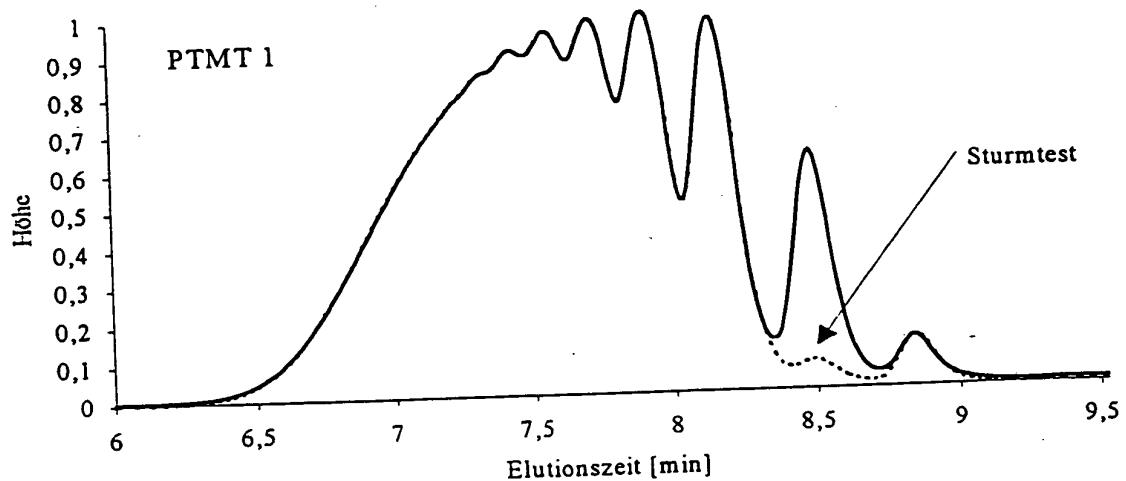
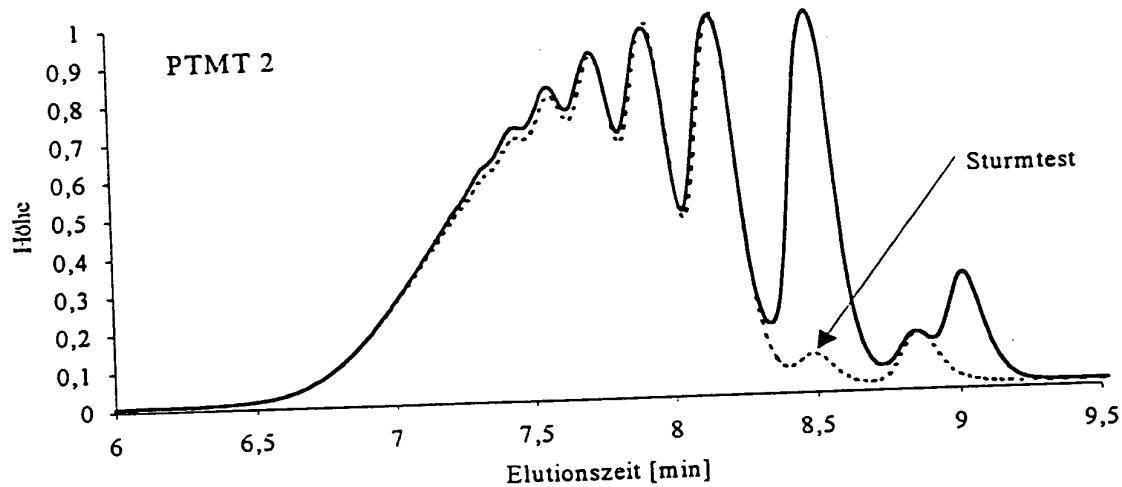
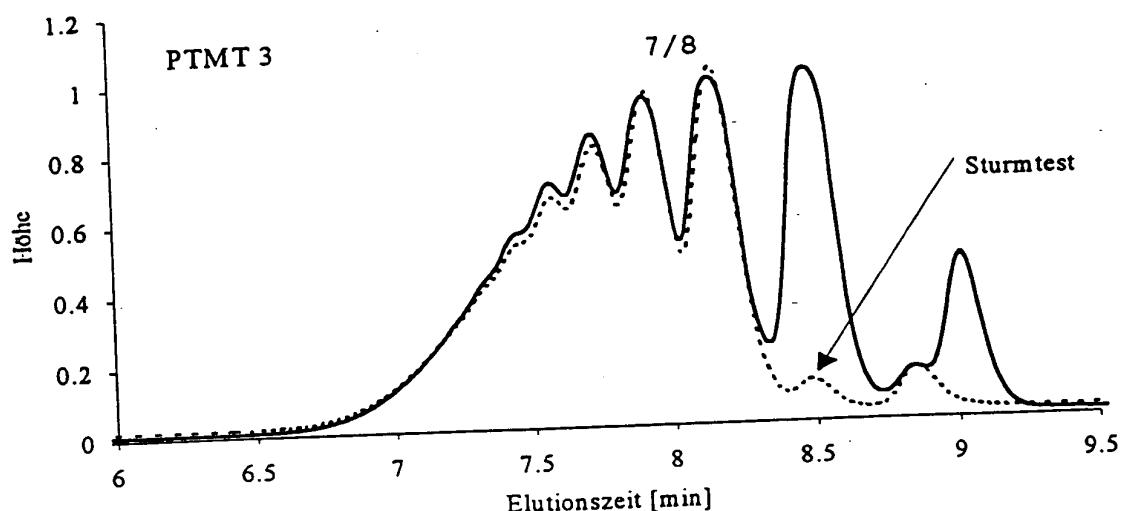
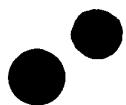
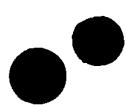


Abb.7: GPC-Chromatogramme vor und nach den Abbau der aromatischen Oligomer PTMT 1-3



4

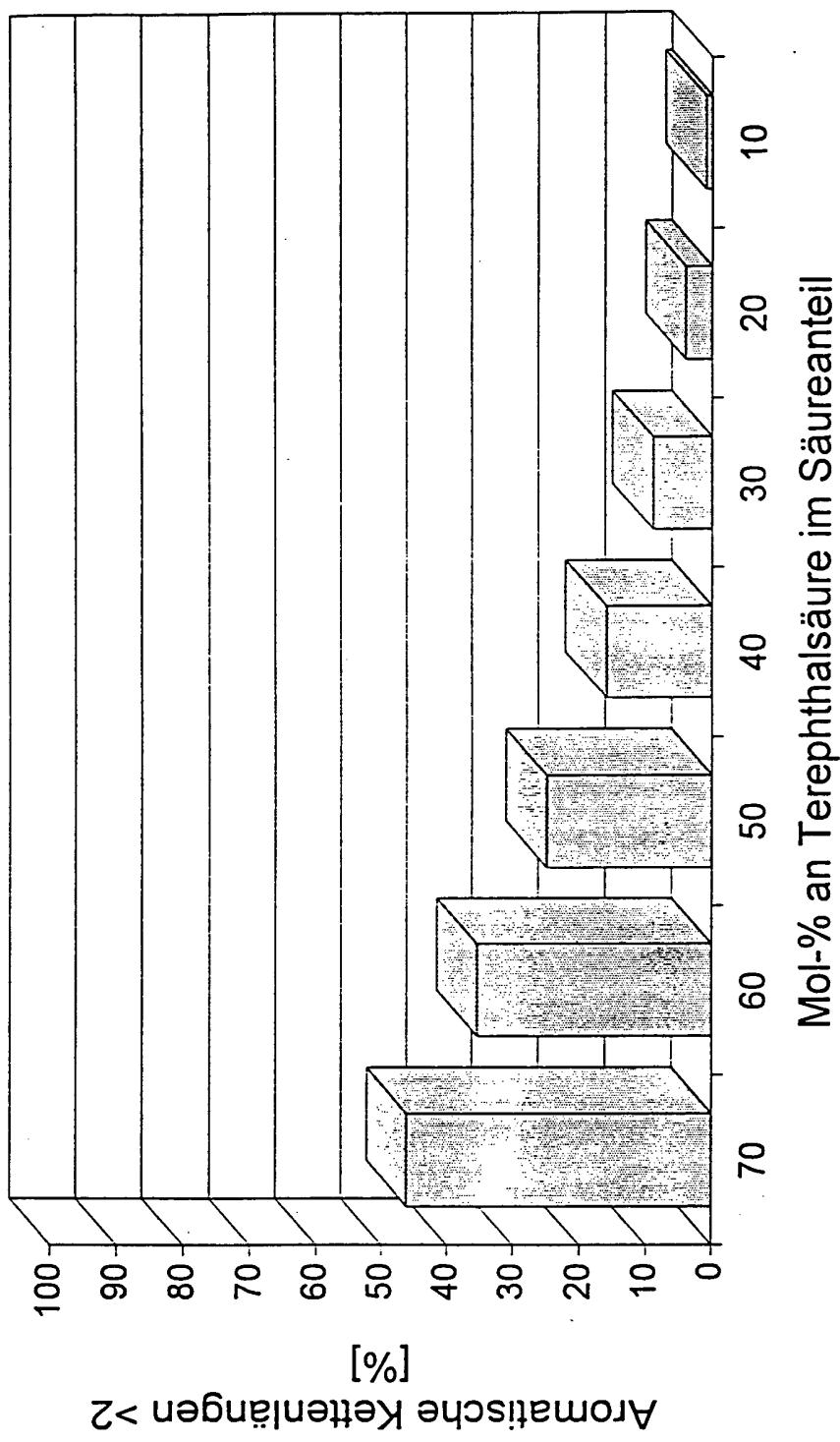
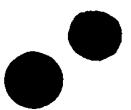


Abb. 8: Anteil aromatischer Sequenzen mit  $n > 2$  in Abhängigkeit vom T-Anteil



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/95/02722A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G63/183 C08G63/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 569 143 (DOWA HIGHPOLYMER) 10 November 1993 see page 6, line 33 - line 36; claims 1,10,11 ---	1-6
Y	EP,A,0 028 687 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 20 May 1981 cited in the application see claim 1 ---	1-6
A	WO,A,91 02015 (THE PENNSYLVANIA RESEARCH CORPORATION) 21 February 1991 see claims 1-11 -----	1-8

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search  9 November 1995	Date of mailing of the international search report  27.12.95
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Decocker, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 95/02722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-569143	10-11-93	JP-A- 7090715	04-04-95
		JP-A- 7011515	13-01-95
		JP-A- 7011516	13-01-95
		JP-A- 7011517	13-01-95
		JP-A- 6248516	06-09-94
		JP-A- 6248510	06-09-94
		JP-A- 7048768	21-02-95
		EP-A- 0569144	10-11-93
		EP-A- 0569145	10-11-93
		EP-A- 0569146	10-11-93
		EP-A- 0569147	10-11-93
		EP-A- 0569148	10-11-93
		EP-A- 0569149	10-11-93
		EP-A- 0581410	02-02-94
		EP-A- 0569150	10-11-93
		EP-A- 0569151	10-11-93
		EP-A- 0569152	10-11-93
		EP-A- 0569153	10-11-93
		EP-A- 0569154	10-11-93
		JP-A- 6246767	06-09-94
		US-A- 5391644	21-02-95
		JP-A- 6248061	06-09-94
		US-A- 5324556	28-06-94
		JP-A- 7047599	21-02-95
		US-A- 5310872	10-05-94
		US-A- 5349028	20-09-94
		JP-A- 7047598	21-02-95
		US-A- 5314969	24-05-94
		JP-A- 6246810	06-09-94
		JP-A- 6172578	21-06-94
		US-A- 5321052	14-06-94
		US-A- 5362765	08-11-94
		JP-A- 6248509	06-09-94
		US-A- 5348700	20-09-94
		JP-A- 6248104	06-09-94
		US-A- 5314927	24-05-94
		JP-A- 6248106	06-09-94
		JP-A- 6171050	21-06-94
		US-A- 5360663	01-11-94
		JP-A- 6172621	21-06-94

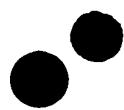
## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/95/02722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-569143		JP-A- US-A-	6170941 5324794	21-06-94 28-06-94
EP-A-28687	20-05-81	DE-A- US-A-	2945729 4328059	21-05-81 04-05-82
WO-A-9102015	21-02-91	AU-B- EP-A-	6338590 0496737	11-03-91 05-08-92



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In **IPK** als Aktenzeichen  
**PCT/EP 95/02722**

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C08G63/183 C08G63/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 569 143 (DOWA HIGHPOLYMER) 10.November 1993 siehe Seite 6, Zeile 33 - Zeile 36; Ansprüche 1,10,11 ---	1-6
Y	EP,A,0 028 687 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 20.Mai 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1-6
A	WO,A,91 02015 (THE PENNSYLVANIA RESEARCH CORPORATION) 21.Februar 1991 siehe Ansprüche 1-11 -----	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

9.November 1995

27.12.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen

T/EP 95/02722

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-569143	10-11-93	JP-A- 7090715	04-04-95
		JP-A- 7011515	13-01-95
		JP-A- 7011516	13-01-95
		JP-A- 7011517	13-01-95
		JP-A- 6248516	06-09-94
		JP-A- 6248510	06-09-94
		JP-A- 7048768	21-02-95
		EP-A- 0569144	10-11-93
		EP-A- 0569145	10-11-93
		EP-A- 0569146	10-11-93
		EP-A- 0569147	10-11-93
		EP-A- 0569148	10-11-93
		EP-A- 0569149	10-11-93
		EP-A- 0581410	02-02-94
		EP-A- 0569150	10-11-93
		EP-A- 0569151	10-11-93
		EP-A- 0569152	10-11-93
		EP-A- 0569153	10-11-93
		EP-A- 0569154	10-11-93
		JP-A- 6246767	06-09-94
		US-A- 5391644	21-02-95
		JP-A- 6248061	06-09-94
		US-A- 5324556	28-06-94
		JP-A- 7047599	21-02-95
		US-A- 5310872	10-05-94
		US-A- 5349028	20-09-94
		JP-A- 7047598	21-02-95
		US-A- 5314969	24-05-94
		JP-A- 6246810	06-09-94
		JP-A- 6172578	21-06-94
		US-A- 5321052	14-06-94
		US-A- 5362765	08-11-94
		JP-A- 6248509	06-09-94
		US-A- 5348700	20-09-94
		JP-A- 6248104	06-09-94
		US-A- 5314927	24-05-94
		JP-A- 6248106	06-09-94
		JP-A- 6171050	21-06-94
		US-A- 5360663	01-11-94
		JP-A- 6172621	21-06-94

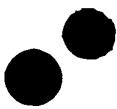
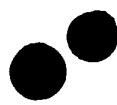
## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Bewilligtes Aktenzeichen

PCT/95/02722

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-569143		JP-A- 6170941 US-A- 5324794	21-06-94 28-06-94
EP-A-28687	20-05-81	DE-A- 2945729 US-A- 4328059	21-05-81 04-05-82
WO-A-9102015	21-02-91	AU-B- 6338590 EP-A- 0496737	11-03-91 05-08-92



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>7699-GBF</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/ EP 95/ 02722</b>	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) <b>12/07/95</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>09/09/94</b>	
Anmelder <b>GBF mbH et al.</b>			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

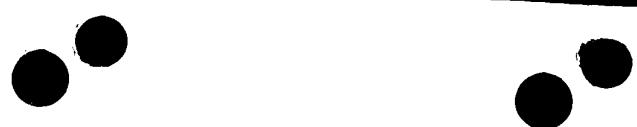
Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.  
 Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3.  In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
  - das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde,
  - das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
    - dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
  - das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
  - wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
  - wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:
 

Abb. Nr. ---

  - wie vom Anmelder vorgeschlagen
  - weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
  - weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02722

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G63/183 C08G63/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP, A, 0 569 143 (DOWA HIGHPOLYMER) 10. November 1993 siehe Seite 6, Zeile 33 - Zeile 36; Ansprüche 1, 10, 11 ---	1-6
Y	EP, A, 0 028 687 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 20. Mai 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1-6
A	WO, A, 91 02015 (THE PENNSYLVANIA RESEARCH CORPORATION) 21. Februar 1991 siehe Ansprüche 1-11 -----	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

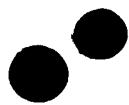
Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfahrung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfahrung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfahrung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  9. November 1995	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  27. 12. 95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Decocker, L



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/02722

Information on patent family members

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-569143	10-11-93	JP-A- 7090715	04-04-95
		JP-A- 7011515	13-01-95
		JP-A- 7011516	13-01-95
		JP-A- 7011517	13-01-95
		JP-A- 6248516	06-09-94
		JP-A- 6248510	06-09-94
		JP-A- 7048768	21-02-95
		EP-A- 0569144	10-11-93
		EP-A- 0569145	10-11-93
		EP-A- 0569146	10-11-93
		EP-A- 0569147	10-11-93
		EP-A- 0569148	10-11-93
		EP-A- 0569149	10-11-93
		EP-A- 0581410	02-02-94
		EP-A- 0569150	10-11-93
		EP-A- 0569151	10-11-93
		EP-A- 0569152	10-11-93
		EP-A- 0569153	10-11-93
		EP-A- 0569154	10-11-93
		JP-A- 6246767	06-09-94
		US-A- 5391644	21-02-95
		JP-A- 6248061	06-09-94
		US-A- 5324556	28-06-94
		JP-A- 7047599	21-02-95
		US-A- 5310872	10-05-94
		US-A- 5349028	20-09-94
		JP-A- 7047598	21-02-95
		US-A- 5314969	24-05-94
		JP-A- 6246810	06-09-94
		JP-A- 6172578	21-06-94
		US-A- 5321052	14-06-94
		US-A- 5362765	08-11-94
		JP-A- 6248509	06-09-94
		US-A- 5348700	20-09-94
		JP-A- 6248104	06-09-94
		US-A- 5314927	24-05-94
		JP-A- 6248106	06-09-94
		JP-A- 6171050	21-06-94
		US-A- 5360663	01-11-94
		JP-A- 6172621	21-06-94



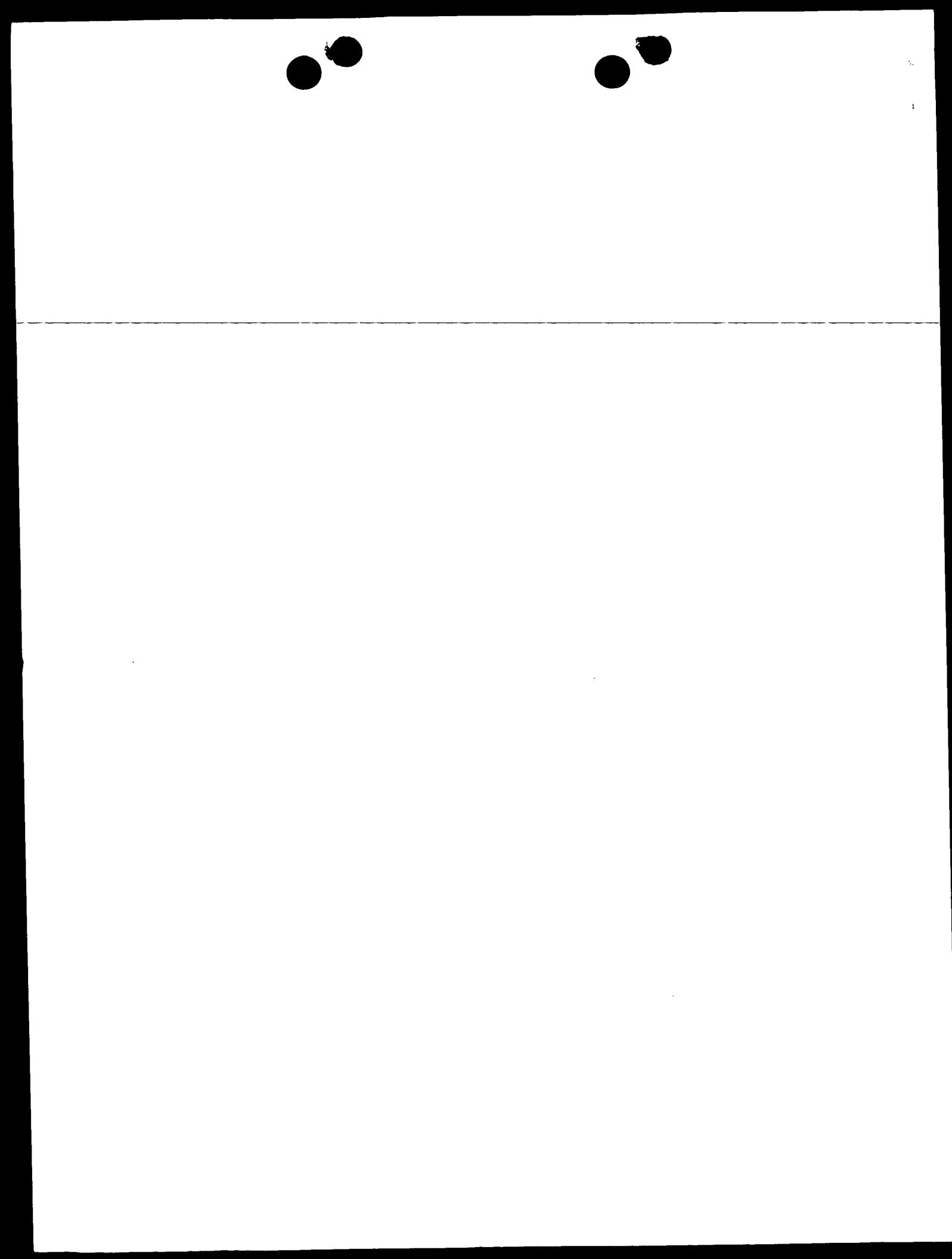
## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 95/02722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-569143		JP-A- 6170941 US-A- 5324794	21-06-94 28-06-94
EP-A-28687	20-05-81	DE-A- 2945729 US-A- 4328059	21-05-81 04-05-82
WO-A-9102015	21-02-91	AU-B- 6338590 EP-A- 0496737	11-03-91 05-08-92



PCT

INTERNATIONALE ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :</b> <b>C08G 63/183, 63/16</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 96/07687</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>14. März 1996 (14.03.96)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP95/02722</b>		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>12. Juli 1995 (12.07.95)</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 44 32 161.9 9. September 1994 (09.09.94) DE 195 08 737.2 10. März 1995 (10.03.95) DE			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> GESELLSCHAFT FÜR BIOTECHNOLOGISCHE FORSCHUNG MBH (GBF) [DE/DE]; Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b>			
<b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> WITT, Uwe [DE/DE]; Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig (DE). MÜLLER, Rolf-Joachim [DE/DE]; Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig (DE). DECKWER, Wolf-Dieter [DE/DE]; Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig (DE).			
<b>(74) Anwälte:</b> BOETERS, Hans, D. usw.; Boeters & Bauer, Bereiteranger 15, D-81541 München (DE).			

**(54) Title:** BIODEGRADABLE POLYESTER AND A MATERIAL MADE THEREFROM

**(54) Bezeichnung:** BIOLOGISCH ABBAUBARER POLYESTER UND WERKSTOFF DARAUS

**(57) Abstract**

The invention concerns a biodegradable polyester (in particular, a material) which is broken down in the natural environment by micro-organisms such as those classified according to DIN 53739D or ASTM D5338-92. The polyester in question is characterized by the fact that it is produced from an aliphatic polyol and an aromatic polycarboxylic acid and simultaneously from an aliphatic polycarboxylic acid as the monomer components, and has constitutional repeated or recurring units consisting of (i) polyol and aromatic polycarboxylic acid on the one hand and (ii) polyol and aliphatic polycarboxylic acid on the other, over 90 % of the units (i) being directly coupled with no other such unit or with at most one other such unit.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft einen biologisch abbaubaren Polyester (insbesondere in Form eines Werkmaterials oder Werkstoffs), der in natürlicher Umgebung unter Einwirkung von Mikroorganismen abgebaut wird, beispielsweise gemäß DIN 53739D oder ASTM D5338-92, wobei der Polyester dadurch gekennzeichnet ist, daß der Polyester aus einem aliphatischen Polyol und einer aromatischen Polycarbonsäure sowie gleichzeitig einer aliphatischen Polycarbonsäure als Monomerkomponenten hergestellt worden ist und konstitutionelle Repetiereinheiten bzw. wiederkehrende Einheiten aufweist, die (i) einerseits aus Polyol und aromatischer Polycarbonsäure und (ii) andererseits aus Polyol und aliphatischer Polycarbonsäure bestehen, wobei mehr als 90 % der Einheiten gemäß (i) mit keiner oder mit höchstens einer weiteren Einheit gemäß (i) unmittelbar verknüpft sind.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereiniges Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam